

25X1

Page Denied

Next 9 Page(s) In Document Denied

INTERDEPENDANCE ENTRE CERTAINES PROPRIETES
PHYSICO-MECANQUES ET LES CONDITIONS
DE SYNTHESE DU POLYPROPYLENE

N. Goldenberg, R. Istratiu

(Roumanie)

Dans le cadre des recherches pour l'obtention et la transformation du polypropylène, on a constaté certaines influences des conditions de synthèse sur les caractéristiques physico-mécaniques de ce polymère.

La polymérisation du propylène a été exécutée d'après les méthodes habituelles: comme matière première, on a utilisé soit la fraction C_3 soit le propylène concentré et un solvant hydrocarbure; comme catalyseur, on a utilisé les alcoyles d'aluminium et le trichlorure de titane dans un rapport molaire variant entre 1 et 9. On travaillait à des pressions entre 8 et 40 atm. et des températures entre 50 et 80° C.

Par modification des conditions de synthèse (rapport molaire entre catalyseur et cocatalyseur, pression et température de travail), on obtient à volonté des polymères de poids moléculaires divers, variant entre 30 000 et 45 000 (déterminés par viscosimétrie), mais qui peuvent différer entre eux par la dispersion du degré de polymérisation et leur teneur en cendres.

En même temps qu'une variation du degré de polymérisation, on enregistre aussi une modification relative du degré d'isotacticité.

L'étude des propriétés physico-mécaniques a montré que celles-ci dépendent en premier lieu du poids moléculaire. En augmentant le poids moléculaire on constate une élévation de la résistance à la traction, une élévation de l'indice de fluidité et de la température de ramollissement d'après Vicat. Les propriétés diélectriques dépendent de façon sensible de la teneur en cendres du polymère.

Bien que les accroissements des propriétés physico-mécaniques présentent une variation à peu près linéaire, on constate que ces

variations sont accentuées de manière différente dans les divers intervalles du poids moléculaire. L'augmentation de la résistance à la traction est plus accentuée pour $M = 30\ 000 - 100\ 000$ tandis que les indices de fluidité présentent une variation plus accentuée dans l'intervalle $M = 120\ 000 - 250\ 000$. Bien que les poids moléculaires élevés correspondent à des caractéristiques physico-mécaniques supérieures, cependant la technologie de la transformation usuelle limite l'intervalle dans lequel ces polymères peuvent être utilisés à des fins industrielles. En examinant l'interdépendance entre les conditions de transformation et le poids moléculaire, on a établi que l'intervalle le plus intéressant du point de vue pratique se situe entre 100 000 et 220 000, éventuellement même 250 000.

La connaissance de la variation des propriétés physico-mécaniques permet de trier les polymères en vue de leurs utilisations diverses.

Автореферат

Установлено, что при переработке полипропилена условия синтеза оказывают некоторое влияние на физико-механические характеристики этого полимера.

Для полимеризации пропилен в качестве сырья используется или пропилен-пропановая фракция или концентрированный пропилен в среде углеводородного растворителя, а в качестве катализатора применяется алкилалюминий и треххлористый титан при молярном соотношении, в пределах 1—9. Реакцию проводят при давлении в 8—40 атм и температуре 50—80°.

Изменяя условия синтеза (молярное соотношение между катализатором и сокатализатором, давление и температуру), получают по желанию полимеры с различными молекулярными весами в пределах 30 000—450 000 (определение проведено вискозиметрическим методом). Полимеры могут отличаться полидисперсностью и зольностью.

С изменением степени полимеризации обнаруживается изменение степени изотактичности.

Изучение физико-механических свойств показало, что они зависят прежде всего от молекулярного веса. С ростом молекулярного веса установлено увеличение сопротивления разрыву, текучести и температуры размягчения по Вика. Диэлектрические свойства значительно зависят от зольности полимера.

Хотя изменение физико-механических свойств представляет собой почти линейную зависимость от молекулярного веса,

установлено, что эти изменения выражены различно в различных интервалах молекулярного веса. Рост сопротивления разрыву выражен ярче для $M = 30\,000$ — $100\,000$, в то время как показатель текучести показывает большее изменение в интервале $M = 120\,000$ — $250\,000$.

Хотя высокие молекулярные веса соответствуют высшей физико-механической характеристике, технология обычной переработки ограничивает применение этих полимеров в производственных целях.

При исследовании зависимости условий переработки от молекулярного веса было установлено, что интервал, который представляет интерес с практической точки зрения, находится между $100\,000$ и $220\,000$, возможно, даже $250\,000$.

В зависимости от физико-механических свойств полимеров можно предложить различные области их использования.

Summary

It has been established that in the processing of propylene the conditions of its synthesis have a certain influence on the physico-mechanical properties of the polymer.

The raw materials in the polymerization of propylene are ether propylene-propane fractions or concentrated propylene in a hydrocarbon solvent, alkylaluminum and titanium trichloride in molar ratios within the limits 1—9 serving as catalysts. The reaction is carried out at pressures 8—40 atm. and temperatures 50—80°.

By changing the conditions of synthesis (molar ratio of catalyst: cocatalyst, pressure and temperature) one may obtain at will polymers with molecular weights varying from 30 000 to 450 000 (determinations made with the aid of the viscometric method). The polymers may differ in polydispersity and ash content.

The degree of isotacticity changes with change in the extent of polymerization.

A study of the physico-mechanical properties showed that they depend predominately upon the molecular weight. It has been found that with growth in molecular weight there is an increase in tensile strength, in the fluidity and in the Vikat softening point. The dielectric properties are greatly dependent upon the ash content.

Although the changes in physico-mechanical properties are almost a linear function of the molecular weight they have been

found to be manifested differently in different molecular weight ranges. The growth in tensile strength is more clearly expressed for $M = 30\,000$ — $100\,000$, whereas the index of fluidity shows change in the range $M = 120\,000$ — $250\,000$.

Although higher molecular weights correspond to higher physico-mechanical characteristics ordinary processing limits the use of polymers with such weights for industrial purposes.

In a study of the relation between the processing conditions and the molecular weight it was found that the range of practical interest is between $100\,000$ and $220\,000$, and possibly even $250\,000$.

Depending upon their physico-mechanical properties various fields of application of the polymers may be recommended.

**СИНТЕЗ *цис*- И *транс*-ПОЛИМЕРОВ ДИЕНОВ
НАД ОКИСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ И ИЗУЧЕНИЕ
ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ**

*Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, Т. Г. Журавлева,
Р. Н. Ковалевская, Т. Н. Куреньгина*
(СССР)

Известно, что каталитические комплексы, образующиеся при взаимодействии металлоорганических соединений и галогенидов титана, позволяют получать регулярно построенные полимеры диенов [1—5].

Нами показано, что 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полимеры диенов получают при полимеризации над окисными катализаторами [6,7].

1. При полимеризации диенов на хромокисном катализаторе (окись хрома на алюмосиликате) образуются 1,4-*транс*-полимеры (табл. 1)¹.

П о л и и з о п р е н представляет собой твердый продукт, начинающий размягчаться при 38—40°. По данным спектроскопического анализа в ИК-области спектра, 99% звеньев полимерной цепи имеют 1,4-*транс*-конфигурацию. Ненасыщенность полимера, определенная по реакции с хлоридом, составляет 100% от теории.

П о л и б у т а д и е н. Полученный нами полимер представляет собой кристаллическое волокнистое вещество, нерастворимое в бензине и бензоле при обычной температуре и легко растворимое в горячем толуоле. Исследование ИК-спектра поглощения полибутадиена проводили для пленки, приготовленной прессованием образца при 130° и давлении 150 атм. Полученный спектр показывает резкий максимум поглощения в области, соответствующей 1,4-*транс*-конфигурации звеньев. В областях, соответствующих 1,2- и 1,4-*цис*-звеньев, поглощение

¹ Полимеризацию проводили при 80° в бензине или толуоле при соотношении мономер:растворитель = 1:2 (объемн.). Катализатор готовили пропитыванием алюмосиликата раствором хромового ангидрида с последующей активацией сухим воздухом при 500—550°.

Таблица 1

Свойства полимеров и сополимеров на основе *транс*-1,4-диенов, полученных полимеризацией на хромокисном катализаторе

Мономер	Состав исходной смеси, мол. %		Ионное число полимера	Состав сополимера, мол. %		Плотность полимера	Структура полимера	Т. пл. кристаллического полимера, °C	Т. стеклования полимера, °C
	I	II		I	II				
Бутадиен			457			До 1,015	Кристаллическая	135	(-110)
Изопрен			373			0,94	»		-70
Пентадиен-1,3			364			0,89—0,91	Аморфная		-60
α -Бутен						0,96	Кристаллическая	145	
Бутадиен (I) + изопрен (II)	50	50	425	55	45	0,918	Аморфная		-90
Бутадиен (I) + . . . пентадиен-1,3 (II)	50	50	419	53	47	0,910	»		-74
Изопрен (I) + . . . этилен (II)			322	72	28	0,908	»		-74
			291	58	42	0,916			-76
Бутадиен (I) + . . .	33	67	405	83	17	0,947	Кристаллическая		
пропилен (II) . . .	10	90	185	33	67	—	»		
Бутадиен (I) + . . . α -бутен (II)	20	80	380	83	17	0,95	»	130	

Таблица 2

Полимеризация бутадиена и изопрена в присутствии окиси кобальта и диэтилалюминийгалогенидов

Мономер и металлоорганическое соединение	Катализатор	Концентрация алюминий- органичес- ного соеди- нения, % от веса мономера	Молярное соотношение Co: Al (C ₂ H ₅) ₂ Hal	Темпера- тура по- лимериза- ции, °C	Темпера- тура стек- лования полимера, °C	Структура цепи			
						1,2-	3,4-	1,4-	
								транс-	цис-
Бутадиен Диэтилалюминийхлорид	Окись кобаль- та на алюмо- силикате	2,46	1:2,60	20		8		13	79
		1,63	1:2,02	12		18		18	64
		0,90	1:0,88	25	-114	9		17	74
		0,66	1:0,92	23		17		15	68
		0,48	1:0,26	23	-115	10		14	76
	Окись кобаль- та без носи- теля	0,49	1:0,28	0	-112	7		18	75
		0,82	1:0,28	20	-112	3		12	80
		1,51	1:2,80	20	-115	7		12	81
		0,51	1:0,28	20		7		14	79
Диэтилалюминийбромид Изопрен. Диэтилалюминийхлорид	Окись кобаль- та без носи- теля	0,98	1:0,5	20		8		14	78
		0,61	1:3,0	20		5		11	84
		0,61	1:1,5	20		5		17	78
	Окись кобаль- та на алюмо- силикате	3,53	1:3,74	40	-51	3	18	58	21
		3,53	1:3,74	40	-51	3	17	62	18
		0,79	1:0,60	25	-51				
		0,59	1:0,77	40	-53				

практически отсутствует. Полимер характеризуется высокой плотностью. Различные образцы имели плотность 0,99—1,015, против 0,92 для аморфного полимера, причем плотность первой фракции, выделяемой при вымывании полимера из набухшего катализатора, несколько ниже, чем последующих.

Нами совместно с Мареем и Альтшулером [5], изучена температурная зависимость скорости деформации полибутадиена, находящегося под действием постоянного сжимающего усилия (25 кг/см^2). Анализ дифференциальных кривых, характеризующих скорость деформации при различных температурах, показывает, что кривые имеют 2 максимума. Первый, небольшой максимум, соответствует $75-80^\circ$, второй, главный максимум, соответствует $125-140^\circ$. Следует отметить, что величина первого максимума повышается во втором и третьем циклах испытаний. Этому соответствует некоторое понижение плотности полимера. Величина второго максимума падает от I к III циклу испытаний, причем, тем сильнее, чем выше температура и продолжительность прогрева образца. При этом полимер теряет растворимость и происходит снижение его плотности, которая в некоторых случаях доходит до плотности аморфного полимера. При более высокой температуре (270° и выше) вслед за периодом снижения плотности полимера, соответствующим переходу его в аморфное состояние, следует период повышения плотности. Последний обусловлен уже значительным развитием процесса структурирования за счет двойных связей полимерной цепи.

П о л и п е н т а д и е н - 1,3. При полимеризации пентадиена-1,3, в отличие от бутадиена и изопрена, получается аморфный полимер с уд. весом 0,89, растворимый в бензоле; температура стеклования (T_g) полимера -60° . По данным ИК-спектроскопии полимер не содержит боковых винильных групп, что указывает на отсутствие в цепи фрагментов, соединенных в положении 3,4. Основное количество 1,4-звеньев присоединено в *транс*-положении.

2. На примере натурального каучука и гуттаперчи установлено, что T_g полимеров с *цис*- и *транс*-конфигурациями звеньев в цепи практически одинакова (-71°). Можно было ожидать, что T_g 1,4-*транс*-полибутадиена близка к T_g 1,4-*цис*-полибутадиена. Нарушение структуры *транс*-1,4 путем сополимеризации бутадиена или изопрена с другими соединениями приводит к потере способности полимера к кристаллизации и к переходу его в высокоэластическое состояние. При сополимеризации смесей бутадиена с изопреном или пентадиеном-1,3, а также смесей изопрена с этиленом, получают аморфные, эластичные продукты, имеющие T_g , лежащую в интервале между T_g гомо-

полимеров из соответствующих мономеров (табл. 1). Например, при сополимеризации смеси эквимолекулярных количеств бутадиена и изопрена получен аморфный, эластичный полимер с T_c -90 — -93° . Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что бутадиеновые и изопреновые звенья в цепи находятся только в 1,4-*транс*-форме. Исходя из значения ненасыщенности рассчитано, что в полимере содержится 55% бутадиеновых звеньев. При наличии прямолинейной зависимости между составом сополимера и его T_c , последняя для данного образца должна составить -92° . В случае изопрена наиболее интересен вариант сочетания его с этиленом, так как это приводит к образованию аморфного *транс*-полимера с T_c ниже, чем у натурального каучука. Так, T_c двух образцов сополимеров изопрена с этиленом, содержащих 28 мол.% и 42 мол.% этилена, составлял -74 и -76° , соответственно. В случае линейной зависимости между T_c и составом сополимера, рассчитанная на основе полученных данных T_c чистого полиэтилена равна -84° . В случае бутадиена переход в высокоэластическое состояние удалось осуществить только путем сополимеризации его с изопреном или пентадиеном-1,3.

Введение в цепь даже значительного количества боковых этильных и метильных групп (при сополимеризации с α -бутеном и пропиленом) не вызывает перехода полимера в аморфное состояние и полученные полимеры были кристаллическими. По-видимому, в данном случае мы имеем дело со смесью кристаллических полимеров или с кристаллическими блок-сополимерами.

3. Каталитические комплексы, образующиеся при взаимодействии диэтилалюминийгалогенидов с окислами кобальта (на алюмосиликатном носителе или без него), вызывают полимеризацию бутадиена и изопрена при 0 — 70° . Полимеризация бутадиена под влиянием системы, состоящей из окиси кобальта и диэтилалюминийгалогенидов, протекает со значительной скоростью уже при 0° . Применение окиси кобальта на алюмосиликате приводит к некоторому снижению скорости. Полученные при 0 — 20° полимеры бутадиена характеризуются достаточно регулярной микроструктурой и имеют в основном 1,4-конфигурацию звеньев (до 92—95%), причем до 85—89% мономерных звеньев присоединены в положении 1,4-*цис*. Количество 1,2-звеньев в цепи составляет 5—8%. При применении окиси кобальта на алюмосиликате наблюдается некоторая тенденция к увеличению количества 1,2-звеньев в цепи (табл. 2). Вследствие высокого содержания 1,4-звеньев в цепи, полимер имеет низкую T_c (до -115°). В зависимости от условий полимеризации молекулярные веса полимеров колеблются от 40 000 до 2 000 000.

Полимеризация изопрена под влиянием изучаемой системы протекает с меньшей скоростью, чем полимеризация бутадиена, и при более высокой температуре. Так же, как и при полимеризации бутадиена, применение окиси кобальта на алюмосиликате приводит к снижению скорости процесса. Микроструктура полиизопрена и его T_c мало изменяются в зависимости от концентрации алюминийорганического соединения и соотношения между компонентами системы. Суммарное содержание 1,4-звеньев в цепи составляет около 80%, причем большая часть их находится в *транс*-положении. Наличие довольно большого количества изопропенильных групп (17—18%) приводит к существенному повышению T_c полимера (табл. 2).

При изучении взаимодействия компонентов системы в модельных условиях (в бензине или толуоле) установлено, что в отличие от систем, состоящих из металлоорганических соединений и четыреххлористого титана, взаимодействие диэтилалюминийхлорида с окисью кобальта даже при 120° не сопровождается выделением газообразных углеводородов. После разрушения соответствующих комплексов выделяется этан в количестве, соответствующем его содержанию в исходном алюминийорганическом соединении.

Л и т е р а т у р а

1. J. Natta, P. Corradini, Angew. Chem., 68, 393, 1956.
2. N. E. Horne, J. P. Kiehe, Industr. Engng. Chem., 48, 784, 1956.
3. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Химич. наука и пром., 2, 392, 1957.
4. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Там же, 2, 391, 1957.
5. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшулер, Докл. АН СССР, 124, 595, 1959.
6. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская, Т. Г. Журавлева, Докл. АН СССР, 129, 1306, 1959.
7. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Журавлева, Р. Н. Ковалевская, Т. Н. Куреньгина, Докл. АН СССР, 129, 1068, 1959.

Summary

Crystalline 1—4 trans-polymers of butadiene and isoprene of regular structure are formed in by polymerization of dienes on a chromia catalyst (chromium oxide on aluminosilicate). 1—4 trans-Polybutadiene with a specific weight of 1,015 has crystalline modifications melting at 75 and 135° C. The 1—4 trans-polyisoprene resembles natural gutta-percha.

When α -butylene undergoes polymerization on the same catalyst, a crystalline polymer is formed of specific weight 0,96 and melting point ca. 140°C .

Impairment of the 1—4 trans structure by copolymerization of butadiene or isoprene with other compounds leads to a loss of capacity for crystallization and to transition to the high elastic state.

The butadiene — isoprene copolymer contains about 55% butadiene links while preserving the 1—4 trans structure of the chain and has a glass temperature of ca. -90°C , coinciding with the value calculated on the basis of a linear relation between the copolymer composition and the glass temperature.

By copolymerization ethylené units could be incorporated in the trans-polyisoprene chain to the extent of ca. 40 mole%. The polymer formed has a glass temperature of -76°C as compared with -71°C for 1—4 polyisoprene.

Polymerization of butadiene induced by the cobalt oxide-diethylaluminumhalides proceeds at a high rate already at 0°C . The polybutadiene formed has predominately 1—4 links of cis configuration (about 85%) and only a small quantity (5—8%) of 1—2 links. Owing to the high content of 1—4 links the polymer has a glass temperature as low as -115°C .

Unlike organometallic — titanium tetrachloride systems, interaction between cobalt oxides and organoaluminum compounds in the temperature range 0 to 80°C is not accompanied by formation of gaseous hydrocarbon products.

Résumé

Au cours de polymérisation des diènes sur le catalyseur, — l'oxyde de chrome sur l'alumosilicate, — se forment 1,4-*trans*-polymères cristallins à structure régulière de butadiène et d'isoprène. 1,4-*trans*-Polybutadiène à poids spécifique 1,015 a deux modifications cristallines à température de fusion 75 et 135° . Le 1,4-*trans*-polyisoprène est analogique à la gutta-percha naturelle.

Par suite de polymérisation de butylène sur le même catalyseur on obtient le polymère cristallin à poids spécifique 0,96 et à température de fusion 140° environ.

La violation de la structure de 1,4-*trans*-chaîne par moyen de copolymérisation de butadiène et isoprène avec d'autres composés aboutit à la perte de capacité du polymère à la cristallisation et à son transfert en état de haute élasticité.

Le copolymère de butadiène avec l'isoprène contenant environ 55% des motifs butadiéniques en gardant 1,4-*trans*-structure de chaîne a une température de vitrification près de 90°, qui coïncide à la valeur calculée, en partant de l'existence de dépendance linéaire entre la composition de copolymère et son température de vitrification.

Selon la méthode de copolymérisation on a introduit dans la chaîne de *trans*-polyisoprène vers 40% mol. des motifs éthyléniques. Le polymère obtenu à la température de vitrification -76° contre -71° pour 1,4-polyisoprène.

La polymérisation de butadiène sous l'influence du système qui est composé de cobalte et de halogénures de diéthylaluminium se déroule à une vitesse considérable même à 0°. Le polybutadiène obtenu a essentiellement 1,4-*cis*-configuration des motifs (à peu près 85%) et seulement un petit nombre (5-8%) de 1,2-motifs. A cause de haute teneur en 1,4-motifs le polymère a une basse température de vitrification (vers -115°).

Contrairement aux systèmes, qui comportent les composés métalloorganiques et le tetrachlorure de titane, l'interaction entre les oxydes de cobalt et les organo-aluminiens dans les intervalles des températures de 0 à 80° n'est pas suivie par la formation des hydrocarbures gazeux.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 25 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ

*Т. И. Кефели, Г. В. Королев,
Ю. М. Филипповская*

(СССР)

В Советском Союзе был разработан и описан оригинальный принцип синтеза нового класса олигомерных веществ — непредельных полиэфиров [1, 2].

Принцип реакции конденсационной теломеризации [1] использован для получения полиэфиракрилатов и основан на регулировании роста цепи при полиэтерификации насыщенных двухосновных кислот двух- или поли-атомными спиртами введением добавок монофункциональных реагентов, обеспечивающих получение теломеров с заданным типом концевых групп — в данном случае метакриловых или акриловых.

Известные полиэфиракрилаты различались природой взятых в реакцию двухосновных кислот и гликолей при общей для всех синтезированных соединений степени полимеризации $n = 1$.

Однако принцип реакции конденсационной теломеризации обуславливает возможность получения (при данных исходных кислотах и гликоле) практически неограниченного числа различных полиэфиракрилатов с широким интервалом степени полимеризации, в первом приближении определяемой уравнением [1]

$$n = \frac{2[DK]}{[OK]} \cdot \frac{K_p}{K_0}, \quad (1)$$

где $[DK]$ — число молей двухосновной кислоты, $[OK]$ — число молей одноосновной кислоты, K_p — константа скорости роста цепи; K_0 — константа скорости обрыва цепи (в исследуемых условиях

$$\frac{K_p}{K_0} \approx 1).$$

Физико-химические показатели полиэфиракрилатов

Таблица

Соотношение реагирующих кислот, в молях	Условное обозначение диметакрилат поли-(диэтил- ленгликоль- фталатов)	Средний молекулярный вес			Эфирное число, мг КОН		Бромное число		n_D^{20}	d_{20}^{20}	MR_D	
		криоско- пический метод	изопие- стический метод	вычисленный	найденное	вычисленное	найденное	вычисленное			найден- ное	вычислен- ное
1 : 1	МДФ-1	492	—	478	461,5	469	69,4	66,8	1,4930	1,1475	121,1	118,6
1 : 1	МДФ-2	654	728	714	459,1	473	39,8	44,8	1,5150	1,2130	177,5	175,2
1 : 0,5	МДФ-4	—	1137	1187	462,2	473	25,4	26,9	1,5291	1,2450	290,0	287,5
1 : 0,25	МДФ-8	—	2275	2132	457,4	474	17,4	14,9	1,5340	1,248	530	518
1 : 0,1	МДФ-20	—	4282	4966	453,0	474	5,74	6,4	1,5479	1,308	1205	1192

Целью настоящей работы было получение теломер-гомологов более высокой степени полимеризации и изучение их свойств как функции длины олигомерной цепи.

Исследования проводили на примере реакции фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты, дозировки которой варьировались [3].

При изменении молярного соотношения фталевая кислота : метакриловая кислота от 1 : 2 до 1 : 0,1 в согласии с уравнением (1) получают полиэфиракрилаты, основная масса которых состоит из полиэфиров — со степенью полимеризации (n) от 1 до 20 — общей формулы:



где R — алкил; R' — алкил или арил, это подтверждается физико-химическими показателями, полученными для этих продуктов (таблица).

При изменении n от 2 до 20 структурная вязкость диметакрилат-поли-(диэтиленгликоль)фталатов [МДФ] возрастает от 150 до ~ 8000 сантистоксов (при 20°).

Гомополимеризация полиэфиракрилатов

Кинетику полимеризации полиэфиракрилатов изучали, главным образом, при помощи термометрической методики, применявшейся в двух вариантах: изотермическом, который был описан ранее [4], и калориметрическом, включавшем употребление упрощенного калориметра с реакционным сосудом специальной конструкции.

Кинетические особенности радикально-цепной полимеризации полиэфиракрилатов обусловлены в основном двумя следующими обстоятельствами:

1. Молекулы олигомера имеют по две кратных связи. Если длина кинетической цепи не слишком мала, то в ходе полимеризации каждая молекула олигомера оказывается связанной с четырьмя другими молекулами, вследствие чего образуется полимерный продукт с сетчатой трехмерной структурой.

2. Нарастание вязкости реакционной системы с увеличением глубины (α) трехмерной полимеризации протекает столь быстро, что в общем случае уже при $\alpha = 5-10\%$ полимер-мономерная смесь теряет текучесть и превращается в плотный студень.

Более 10 лет назад было обнаружено [5—7], что нарастание вязкости в ходе полимеризации приводит к сильному автоускорению (так называемый «гель-эффект»), что обусловлено

значительным (на 2—3 порядка) уменьшением константы скорости обрыва цепи [5—9] по мере затруднения диффузии свободных радикалов в отверждающейся реакционной системе. Однако, если в случае линейной полимеризации метилметакрилата «гель-эффект» наблюдается лишь при $\alpha \geq 25-30\%$, то в случае трехмерной полимеризации полиэфиракрилатов вязкость изменяется настолько быстро, что автоускорение становится практически заметным в самом начале превращения (рис. 1, а) ¹.

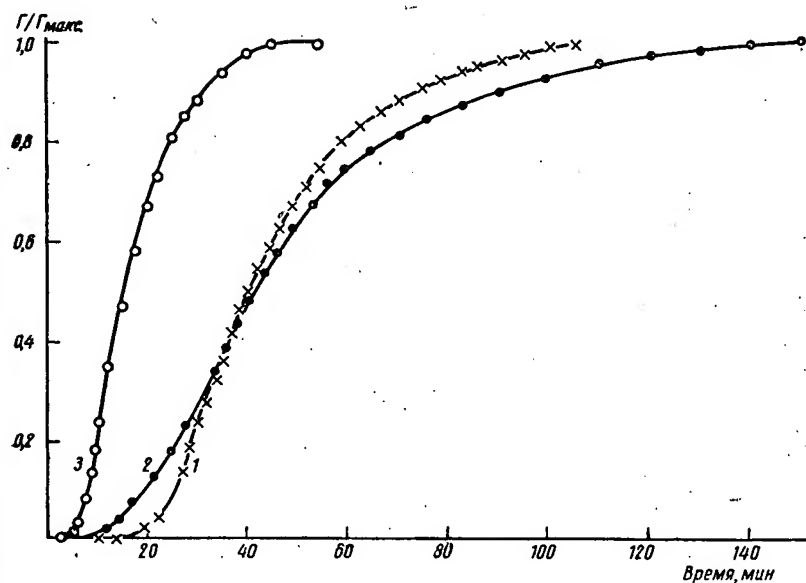
Таким образом, процесс с самого начала развивается нестационарно, так как в ходе полимеризации происходит накопление радикалов — носителей цепей. Концентрация последних в зоне реакции на глубоких стадиях полимеризации равна $10^{16}-10^{18}$ парамагнитных частиц на 1 см^3 (измерено методом ЭПР на образцах триэтиленгликольдиметакрилата, отверждавшихся при $20-25^\circ$ в присутствии $\sim 1\%$ перекиси бензоила и $\sim 1\%$ диметиланилина). Форма сигнала ЭПР для накапливающегося радикала практически не отличается от таковой для полиметилметакрилатного радикала.

Разбавление реакционной системы невязким растворителем уменьшает скорость полимеризации не только вследствие влияния растворителя на скорость отдельных элементарных актов; это уменьшение обусловлено, в значительной степени, снижением исходной вязкости реакционной системы, а также снижением способности системы к структурообразованию, о чем свидетельствует удлинение периода индукции (рис. 2, б) с уменьшением концентрации олигомера в растворе. Это означает, что чем меньше способность полимеризационной системы к образованию структуры, стабилизирующей свободные радикалы, тем более длительное время требуется для достижения условий, в которых скорость обрыва цепи лимитируется диффузией. Как видно из рис. 2, в, с увеличением вязкости растворителя скорость полимеризации при прочих равных условиях резко возрастает.

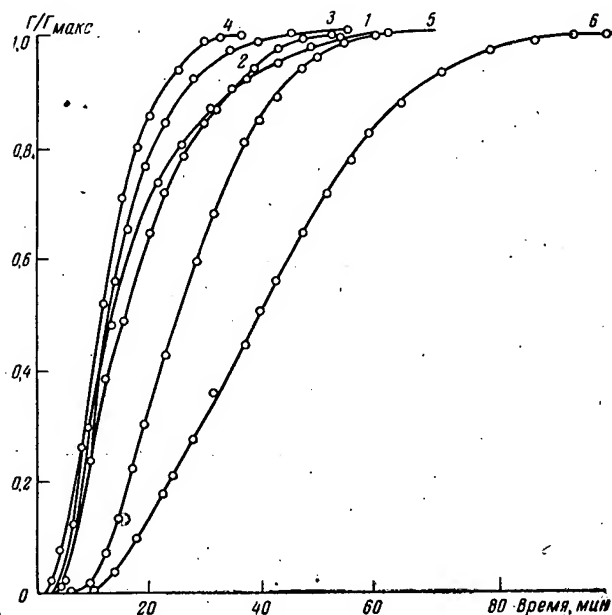
¹ На всех рисунках $G/G_{\text{макс}}$ — отношение текущей глубины превращения к максимальной.

Рис. 1; а, б. Полимеризация полиэфиракрилатов при 25°

а — в блоке; концентрация инициатора: 0,25 % перекиси бензоила и 0,25 % диметиланилина; 1 — диметакрилаттриэтиленгликоль; 2 — МДФ-1; 3 — МДФ-2; б — в растворе в бензоле; 1 — концентрация МДФ-1 32 %, перекиси бензоила 1 %, диметиланилина 1 %; 2 — концентрация МДФ-2 32 %, перекиси бензоила 1 %, диметиланилина 1 %; 3 — концентрация МДФ-2 49 %, перекиси бензоила 0,5 %, диметиланилина 0,5 %; 4 — концентрация МДФ-2 43 %; перекиси бензоила 0,5 %, диметиланилина 0,5 %; 5 — концентрация МДФ-2 25 %; перекиси бензоила 0,5 %; диметиланилина 0,5 %; 6 — концентрация диметакрилаттриэтиленгликоля 35 %, перекиси бензоила 0,5 %, диметиланилина 0,5 %.



a



б

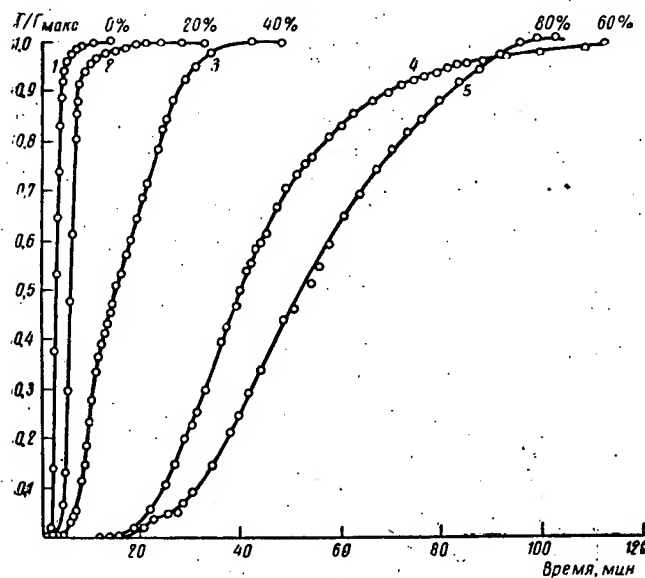
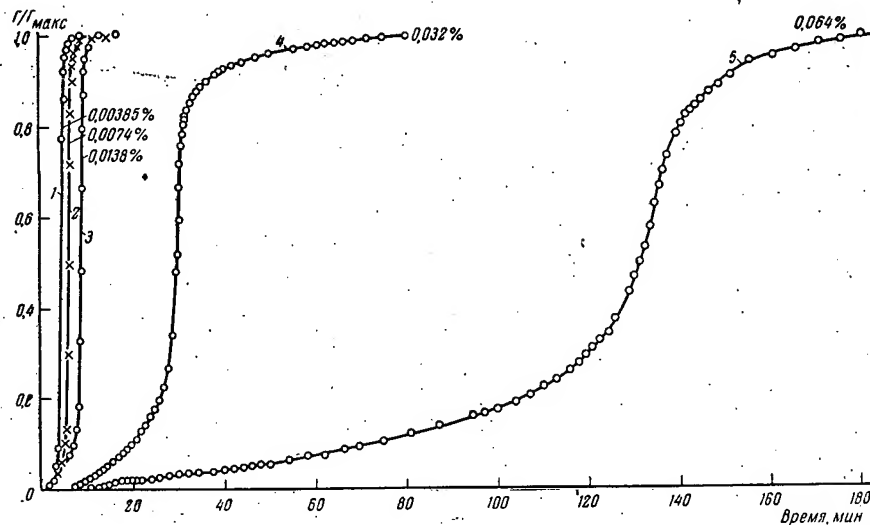


Рис. 2, а, б, в. Полимеризация диметакрилаттриэтиленгликоля при 20°.
а — в блоке, в присутствии ингибитора бензохинона; концентрация инициатора 2% перекиси бензоила, 1% диметиланилина; 1 — 0,00385, 2 — 0,0074, 3 — 0,0138, 4 — 0,032, 5 — 0,064% ингибитора бензохинона; б — в растворе в бензоле; концентрация инициатора: 2% перекиси бензоила, 1% диметиланилина; концентрация бензола: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80%;

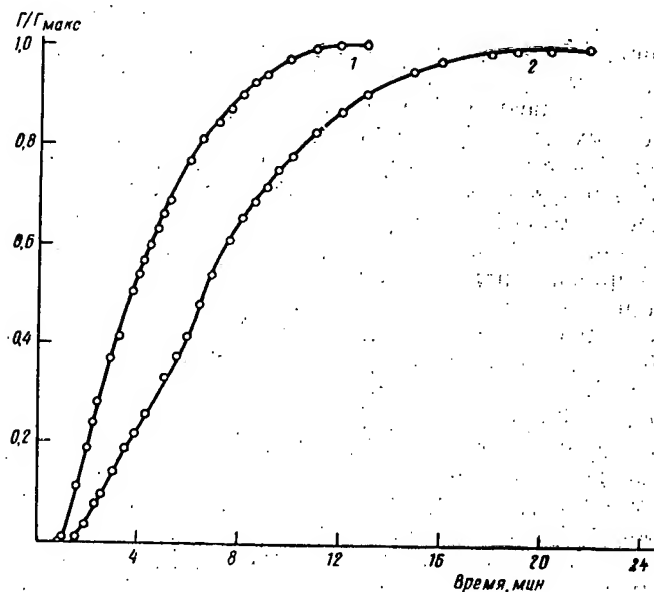


Рис. 2, а — в растворе; 1 — концентрация в триэтиленгликольфталате: олигомера 2,5%, перекиси бензоила 0,24%, диметиланилина 0,12%; 2 — концентрация в триэтиленгликолеолигомера 2,5%, перекиси бензоила 0,5%, диметиланилина 0,1%.

Влияние малых добавок эффективных ингибиторов (хинон) на полимеризацию полиэфиракрилатов также отличается от наблюдаемого в случае линейной полимеризации. Показано [11], что в ходе индукционного периода при ингибированной полимеризации средняя длина кинетической цепи достигает 10 звеньев. При линейной полимеризации такое превращение не приводит к увеличению вязкости, а при трехмерной — заметно увеличивает вязкость, вследствие чего элементарная реакция взаимодействия свободного радикала с молекулой ингибитора переходит в диффузионную область, эффективность ингибитора заметно снижается и вместо отчетливо выраженного периода индукции наблюдается лишь период заторможенного превращения (рис. 2, а). Поскольку эффективность ингибитора по мере превращения падает все сильнее и сильнее, несмотря на его присутствие, начинается автоускорение и действие ингибитора, таким образом, не исчерпывается начальным периодом, а должно учитываться и на глубоких стадиях. Кроме того, при обсуждении влияния ингибиторов необходимо принимать во внимание, что в присутствии ингибиторов ухудшается способность системы к структурообразованию.

На рис. 1,а представлены кинетические кривые для полимеризации полиэфиракрилатов в блоке в сравнимых условиях. Различие в их реакционной способности, по-видимому, в значительной степени обусловлено увеличением исходной вязкости и способности к структурообразованию при удлинении олигомерной цепи, тем более, что при полимеризации тех же полиэфиракрилатов в невязких растворителях, различие в их реакционной способности нивелируется (рис. 1,б).

Трехмерный продукт полимеризации полиэфиракрилатов нерастворим, не плавится, достаточно термостоек (до температур 200—250°). Механические свойства его зависят от длины цепи олигомера: в случае коротких цепей образуются хрупкие твердые стекла, в случае очень длинных ($n > 4$) — эластичные, в случае $n = 2$ прочные твердые стекла.

Полиэфиракрилаты с $n = 8$ при отверждении превращаются в резиноподобный материал, а полиэфир с $n = 20$ полимеризуется только до студнеобразного продукта. Представляет значительный интерес способность полиэфиракрилатов с большим размером сложноэфирного блока ($n > 2$) превращаться при комнатной температуре в отсутствие иницирующих систем в растворимый в органических растворителях, содержащий двойные связи, разветвленный порошкообразный белый полимер. В определенных условиях и иницированная полимеризация полиэфиракрилатов может быть направлена в сторону образования этого разветвленного, не имеющего поперечных связей полимерного продукта.

Полиэфиракрилаты в присутствии радикально-цепных инициаторов сополимеризуются со стиролом (40—50%), метилметакрилатом и другими виниловыми мономерами с образованием неплавких и нерастворимых полимерных продуктов.

Испытания полимеров и сополимеров на основе новых типов полиэфиракрилатов показали, что последние могут найти широкое применение в различных областях техники.

Л и т е р а т у р а

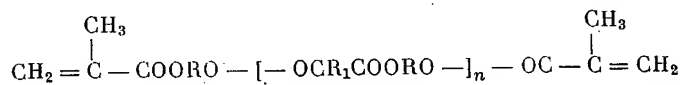
1. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
2. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, 126, 83, 1959.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомолекул. соед., 2, 411, 1960.
4. Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолекул. соед., 1, 1396, 1959.
5. С. С. Медведев и др., Ж. физ. химии, 17, 391, 1943.
6. E. Trommsdorff u. a., Makromolek. Chem., 1, 169, 1947.
7. R. Norrich, R. Smith. Nature, 150, 336, 1942.

8. Trans. Faraday Soc., 45, 323, 1949.
9. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1700, 1951.
10. X. C. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации, Москва, 1959, стр. 142.

Summary

The method of telomerization has been employed in the synthesis of the telomer homologs of polyacrylateesters with successively increasing degrees of polymerization (n) and of telomers differing in the nature of the polyester chain.

Compounds have been synthesized of the general formula



where R and R_1 are alkyl or aryl radicals and $n=2, 4, 8$ and 20.

With change in (n) from 2 to 20 the structural viscosity of the polyacrylateesters increased from 150 to 8000 centistokes (20°), the specific gravity from 1.213 to 1.308 and n_D^{20} from 1.515 to 1.5479.

The presence of double bonds in the molecules of the polyacrylateesters synthesized made it possible to carry out their polymerization (hardening) in the presence of radical chain initiators with the formation of glassy or elastic, insoluble, non-melting polymers of sufficient thermal stability and endowed with a number of valuable properties so as to be of considerable practical potentiality.

The changes in physical properties of the reaction system (gelation, gradual increase in density and finally the formation of a glass structure) in the course of the polymerization beginning from the very early stages (the gelation point is reached at 5–10% conversion) are responsible for a number of specificities in the kinetics of the hardening of polyacrylate esters. Owing to this we undertook a detailed investigation of the polymerization kinetics under widely varying conditions. Polymerization in bulk takes place autocatalytically since with increasing degree of structuration in the course of polymerization the rate of diffusion of free radicals diminished, leading to a decrease in rate of chain termination. The rate of reaction begins to diminish markedly only at large extents of polymerization.

A study has been made of the effect of diluting the reaction mixture with an inert solvent, of the initiation rate, nature of the initiating agent, temperature, chemical structure of the ini-

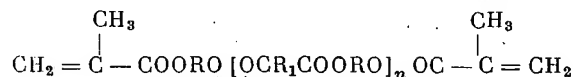
tial polyacrylate ester, as well as of the addition of inhibiting agents on the polymerization kinetics. The results obtained have been discussed from the standpoint of the capacity of the system for structuration under the various conditions of reaction.

The heats of hardening of the polyacrylate esters with successively increasing distance between the terminal double bonds have been measured and their values have been discussed with respect to the reaction mechanism.

Résumé

Dans le travail une méthode de la télomérisation de a été utilisée pour la synthèse des télomères-homologues des acrylates polyesteriques avec la croissance successive du degré de polymérisation (\bar{n}) ainsi que des télomères différenciés selon la nature de chaîne polyesterique.

On a obtenu des composés ayant une formule générale:



(où R et R₁ sont des radicaux alcoyliques et aryliques avec $\bar{n} = 2, 4, 8$ et 20).

Si \bar{n} varie de 2 à 20 la viscosité structurelle des acrylates polyesteriques s'accroît de 150 à 8000 centistocks (à 20°), le poids moléculaire, de 1.213 à 1.308, n_D^{20} de 1.515 à 1.5479.

L'existence de doubles liaisons dans les molécules d'acrylates polyesteriques synthétisés a permis de les polymériser (durcir) en présence des initiateurs radicalaires en formant des polymérisats vitreux et élastiques, insolubles, infusibles, assez thermostables et possédant un complexe des propriétés physico-mécaniques précieuses ce qui donne la perspective pour leur utilisation industrielle.

Le changement des propriétés physiques du système réactionnel (formation du gel, l'accroissement successif de sa densité et, enfin, formation de structure vitreuse) au cours de polymérisation commençant dans les premiers stades de réaction (le point de formation du gel a lieu au degré de conversion de 5—10%) cause toute une série de particularités cinétiques de durcissement des acrylates polyesteriques, aussi avons-nous entrepris une étude détaillée de la cinétique de polymérisation dans des conditions largement variées.

La polymérisation en bloc s'effectue autocatalytiquement car au fur et à mesure d'élévation du degré de formation de structure au cours de polymérisation la vitesse de diffusion des radicaux libres diminue ce qui cause une diminution de la vitesse de rupture de chaîne.

Le ralentissement de la réaction ne devient sensible que pour de très hauts degrés de conversion.

On a étudié l'influence de la dilution du système réactionnel par un solvant inerte, l'influence de la vitesse d'amorçage, de la nature de l'initiateur, de la température, de la structure chimique de l'acrylate polyestérique initial ainsi que l'influence des additions d'inhibiteurs sur le caractère de la cinétique de polymérisation. Des résultats obtenus ont été discutés du point de vue de l'aptitude du système réactionnel à la formation de structure dans de diverses conditions d'exécution du processus.

On a mesuré les chaleurs de durcissement des acrylates polyestériques avec une augmentation successive de la distance entre doubles liaisons terminées et on a discuté leur valeur du point de vue du mécanisme de durcissement.

STRUCTURE DES POLYESTERS DURCIS

*M. Bohdanecký, J. Mleziva, A. Šternschuss,
V. Zvonar*

(Tchécoslovaquie)

Parmi les substances macromoléculaires réticulées, ce sont les produits de la copolymérisation des polyesters non-saturés et du styrène lesquels semblent être spécialement propres aux études de structure. Sous l'influence des agents hydrolysants, ils sont transformés en copolymères solubles dont on peut déterminer la quantité et la composition. Pour raccourcir la méthode habituelle, on a essayé de déterminer, à l'électrode de goutte de mercure, les acides fumarique et maléinique rendus libres pendant l'hydrolyse. Les résultats, publiés dans une communication préliminaire, étaient supérieurs de ceux de Hayes, et dès résultats d'une grande étude publiée par Funke. Afin de trouver les raisons de ces différences, on a effectué des analyses comparatives à l'aide d'une méthode indépendante. C'est pourquoi qu'on a modifié la méthode de Funke: la solution de KOH dans l'alcool benzylique est remplacée par une solution glycolique ce qui permet d'effectuer l'hydrolyse à une température plus élevée. L'hydrolyse achevée, la solution est acidifiée et le copolymère isolé sous forme d'acide bien filtrable. On détermine la composition de ce dernier par l'analyse volumétrique des groupes COOH, sous contrôle conductimétrique. Les avantages des modifications sont comme suit: 1. Les produits d'hydrolyse sont solubles dans le milieu glycolique, 2. la durée de l'hydrolyse est 4—6 heures, 3. l'analyse volumétrique est plus vite que celle élémentaire. En titrant l'excès de KOH sous contrôle conductimétrique, on obtient des points d'équivalence distincts, ce qu'on ne peut constater pour les titrations potentiométriques ou visuelles.

Après avoir séparé le copolymère, on a estimé les acides libres fumarique et maléinique dans la solution filtrée. Dans le

bilan total (tab. 1) de ces acides, on en manque 40—50%. Dans le cas de glycolyse, ce n'est pas surprenant parce que l'addition vite des anions alcoyles à la liaison double fumarique est connue depuis longtemps. Les résultats de l'hydrolyse peuvent être interprétés grâce à l'étude cinétique de l'addition d'eau laquelle a été publiée récemment par Erickson.

Tableau 1

Détermination des acides libres fumarique et maléinique

gravimétrie + conductimétrie	11,38	6,98	5,34	3,92	3,32	2,95	1,03%
hydrolyse + polarographie	6,72	4,75	5,34	2,92	1,53	1,21	0,39%
glycolyse + polarographie	4,69	4,06	2,75	2,76	1,40	1,06	0,57%

En appliquant, à nos conditions, les constances de vitesse publiées, on obtient un degré d'addition de 50%, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. C'est par cette réaction latérale que les quantités d'acides libres réductibles à l'électrode de mercure sont rendues moins élevées, et par conséquence, les valeurs de conversion de copolymérisation semblent être plus élevées. Voilà pourquoi le contrôle polarographique était mis à part, et l'analyse gravimétrique et conductimétrique appliquée aux recherches suivantes.

1. Tout d'abord, on a étudié le cours de la copolymérisation. Supposé que les mêmes paramètres gouvernent la copolymérisation du styrène avec les diesters et polyesters fumariques, on a calculé la composition moyenne des copolymères. Au début de la réaction, on a trouvé un accord satisfaisant des résultats calculés et ceux expérimentaux (fig. 1). On se rend compte de ce que cette concordance ne démontre pas l'identité exacte des paramètres des deux couples, mais on peut supposer, pour raison structurales, que les paramètres réels ne soient pas trop éloignés. Cette supposition permet d'interpréter les données expérimentales d'une manière qualitative. Aux stades avancés de réaction, la composition des copolymères trouvée diffère de la composition calculée. Les copolymères sont plus riches en styrène. Voilà pourquoi la conversion finale des groupes fumariques ne s'approche de 100% qu'aux cas exceptionnels dont l'importance pratique est minimale.

2. Si le mélange du styrène et du polyester est dilué par un solvant, par un ester phtalique par exemple, les conversions augmentent, passent un maximum, et puis reviennent aux valeurs voisines de celles des mélanges non - dilués. Cependant l'effet du solvant n'excède pas 10% du maximum (fig. 2).

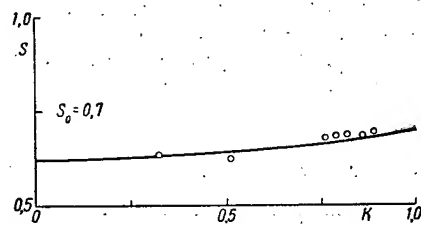


Fig. 1. Copolymérisation du styrène avec un polyester Composition du copolymère en fonction de la conversion de monomères

S_0 fraction molaire du styrène initial
 S fraction molaire du styrène dans le copolymère
 K conversion des monomères

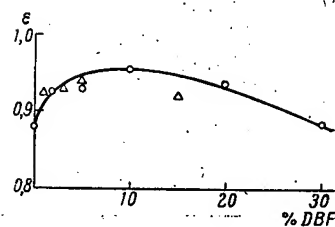


Fig. 2. Conversion des groupes fumariques (ϵ) en fonction de dilution DBF... phtalate de butyle

DBF... phtalate de butyle

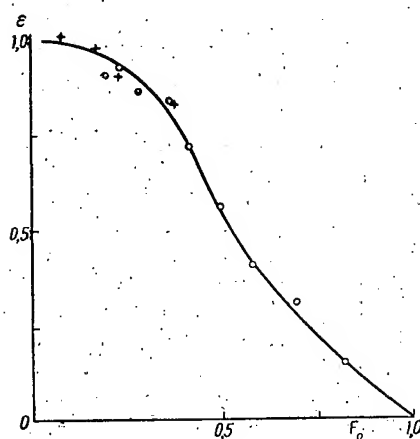


Fig. 3. Conversion des groupes fumariques (ϵ) en fonction de la composition du mélange initial

F_0 fraction molaire des fumarates initiale
 \circ mélange dilué par DBF 20%,
 $+$ mélange non-dilué

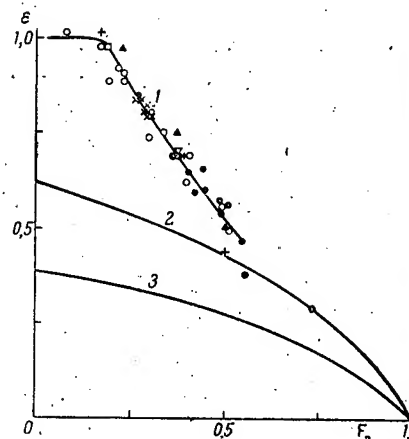


Fig. 4 Conversion des groupes fumariques (ϵ) en fonction de composition et de structure des polyesters

1 — Courbe expérimentale, 2 — Courbe de Funke, 3 — Courbe calculée des maléates purs

3. Pour estimer l'influence du composant polyfonctionnel, on a polymérisé un polyester avec le styrène, en proportions différentes, dans un mélange contenant 20% de phtalate de butyle. La figure 3 représente la fonction reliant la conversion des groupes fumariques avec le contenu de ces dernières dans le mélange initial. On observe un point d'inflexion situé près de $F_0 = 0,43$, ce qui correspond à la composition azéotropique du système styrène - fumarate d'éthyle. Moins élevées les conversions, plus grande est la fraction molaire de polyester.

Si la fraction F_0 excède celle du mélange azéotropique, la polymérisation des groupes fumariques doit se dérouler exclusivement au stade final. Cette réaction étant extrêmement lente, la polymérisation est stoppée sans atteindre une conversion complète. Si les groupes fumariques sont, au surplus, fixées au réseau de polymère, leur mobilité, et par conséquent, la réactivité et la conversion finale sont réduites.

Si la fraction F_0 est plus petite que celle azéotropique, les groupes fumariques s'épuisent plus vite que le styrène. Voilà pourquoi on pourrait compter sur une conversion complète, si d'autres facteurs n'intervenaient, en limitant par exemple la mobilité des groupes et des radicaux. La mobilité dépend de la densité du réseau, laquelle est déterminée par la proportion styrène / polyester et par la structure de la chaîne de polyester. Pour estimer l'importance de ces facteurs, on a analysé les polyesters contenant des glycols et des acides divers modifiants en proportions différentes. Les résultats en sont réunis dans la figure 4. Le rôle décisif de la proportion styrène/polyester s'y manifeste d'une manière univoque tandis que la structure de la chaîne de polyester n'exerce aucune influence significative.

4. La figure montre un accord avec des données de Hayes et un désaccord considérable avec celles de Funke. Afin d'expliquer ce désaccord, on a d'abord comparé la méthode modifiée avec celle de Funke. Les résultats fournis par la seconde étaient un peu plus bas. Comme les résultats de la méthode modifiée étaient constatés indépendamment de la durée de glycolyse, la petite différence observée a été attribuée aux pertes pendant l'isolation du copolymère d'après Funke (tab. 2).

Cependant, cette différence est trop insignifiante pour qu'elle puisse se manifester dans la conversion d'une manière remarquable. Voilà pourquoi il a fallu chercher une autre explication: Les expériences de notre collègue Klaban ont démontré que le régime de polyestérification, spécialement la température, exerce une influence pénétrante à l'isomérisation cis-trans des polyesters; plus élevée est la température, plus élevée est l'isomérisation. Dans le travail présent, les polyesters ont été préparés à une température de 230° C, et ils possèdent une haute fraction de

Tableau 2:

Glycolyse	Hydrolyse supplémentaire	Copolymère %	Analyse du copolymère (% acide fumérique)	Remarque
30 min	120 min	45,51	—	
120	30	41,39	33,43	
240	30	41,86	33,62	
240	120	41,90	33,52	
480	30	41,10	33,46	
—	—	39,79	33,04	d'après Funke (20 heures)

forme fumarique, 89% en moyenne. Au contraire, les produits de Funke ont été préparés à 100—130° C, et ils contiennent probablement une quantité considérable de liaisons cis, c'est-à-dire, des groupes maléiniques.

Les paramètres du couple styrène — esters maléiniques favorisent l'addition styrène — styrène de telle manière que le styrène soit épuisé, quand la conversion des maléates n'atteint que 50%, comme le démontre la courbe calculée pour le couple styrène — maléate d'éthyle.

La courbe de Funke est située entre celles des maléates purs et celle des polyesters prépondéramment fumariques. On arrive à une conclusion vraisemblable que c'est l'isomérisation incomplète qui réduit la conversion des polyesters dans le travail de Funke et qu'il faut respecter cette isomérisation dans toutes les études. Les résultats de présent travail peuvent être résumés en conclusions suivantes:

1. La glycolyse des polyesters, sous contrôles gravimétrique et conductimétrique, est plus vite et plus satisfaisante que le procès de la dégradation au milieu d'eau ou d'alcool benzylique. Elle peut être appliquée pour les études cinétiques de copolymérisation.

2. La conversion finale de copolymérisation des polyesters dépend de la proportion styrène/groupes fumariques, de la dilution et du degré d'isomérisation cis-trans.

3. La structure du polyester n'exerce aucune influence significative à la conversion.

А в т о р е ф е р а т

Исследование состоит в изучении сополимеризации стирола с ненасыщенными полиэфирами методом, описанным ранее. Изучалось влияние модифицирующих, неполимеризующихся кислот (фталевой, янтарной, эндометилен - тетрагидрофталевой) на молекулярные веса полиэфиров. Исследовалось также влияние ослабления фумаровых связей, обусловленного количеством модифицирующих кислот, стирола и пластификатора, и длиной гликолевой цепи.

Установлено, что концентрация фумаровых групп сополимеров была всегда меньше, чем предсказанная, исходя из состава исходной смеси. Состав сополимеров зависит от концентрации модифицирующей кислоты, от длины гликолевой цепи и от молекулярного веса полиэфира. Различия приписаны стерическим эффектам.

Результаты предыдущих работ обсуждаются с этой точки зрения.

S u m m a r y

The copolymerization of styrene with unsaturated polyesters has been investigated with the aid of a procedure described earlier. The effect of non-polymerizing modifier acids (phthalic, succinic, endomethylene - tetrahydrophthalic) on the molecular weights of the polyesters has been elucidated. A study was also made of the effect of weakening the fumaric links with respect to the amounts of modifying acids, styrene and plasticizer and to the length of the glycol chain.

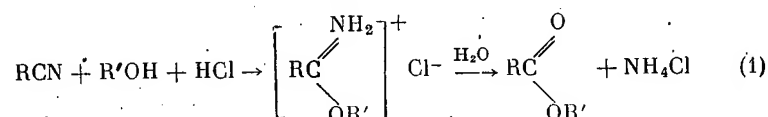
The concentration of fumaric groups was always found to be less than that predicted from the initial mixture composition. The copolymer composition depends upon the concentration of the modifier acid, upon the length of the glycol chain and upon the molecular weight of the polyester. The differences are ascribed to steric effects.

The results of previous investigations are discussed from this standpoint.

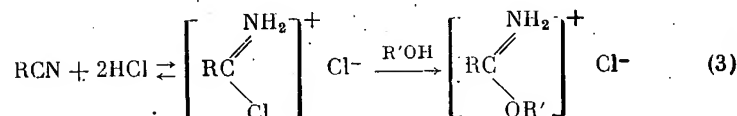
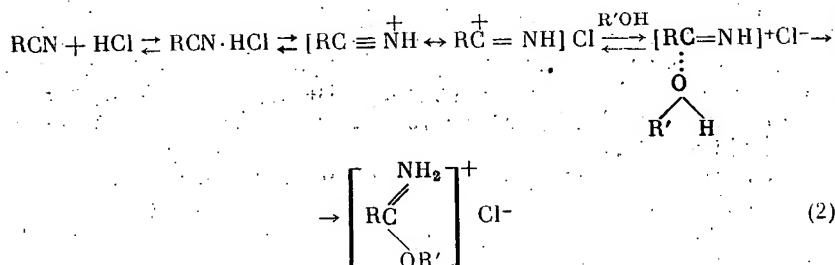
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ИХ ОЛИГОМЕРОВ

*Е. Н. Зильберман, А. Е. Жуликова,
Н. М. Тепляков*
(СССР)

При взаимодействии на холоду нитрилов с HCl и спиртами образуются хлоргидраты иминоэфиров, гидролизом которых, как известно, получают сложные эфиры:

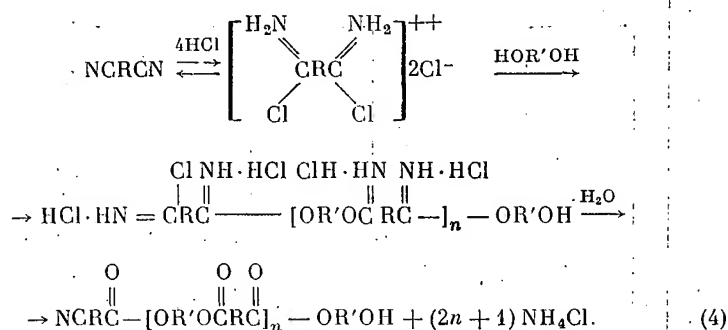


Приведенная реакция использована для получения сложных полиэфиров и их олигомеров из динитрилов, гликолей и HCl. Надо полагать, что образование солей иминоэфиров, начинающееся с взаимодействия нитрилов и HCl, протекает в соответствии с одной из следующих схем:



Мы предположили, что в случае нитрилов, обладающих в реакциях, подобных синтезу галогидридов иминоэфиров, высокой реакционной способностью (т. е., при сильноэлектроотрицательном остатке R), истинный механизм взаимодействия между исходными компонентами отражается главным образом схемой (2). В случае же нитрилов со средней реакционной способностью и в частности, алифатических динитрилов, хлориды имонийхлоридов I (схема 3) являются важными промежуточными продуктами реакции. Разграничение во времени процессов образования хлоридов имонийхлоридов и их взаимодействия со спиртами позволило нам разработать методы получения хлоргидратов полииминоэфиров и их олигомеров [2].

Синтез сложных полиэфиров проводили следующим образом. Раствор динитрила в эфире, диоксане или другом органическом растворителе при 0—5° насыщали хлористым водородом. После перемешивания в течение 1—2 час. добавляли эквивалентное количество гликоля и продолжали перемешивание еще несколько часов. Образовавшиеся соли полииминоэфиров выпадали в осадок в виде твердых продуктов или отслаивались в виде густых жидкостей. По истечении суток в присутствии или в отсутствие оснований проводили гидролиз:



В полученных белых порошкообразных полиэфирах (табл. 1) определяли содержание нитрильных и гидроксильных групп, а также хлора. Данные определения концевых групп были использованы для вычисления молекулярных весов полиэфиров. Кроме того, определяли удельную вязкость 0,5%-ных растворов полиэфиров в трикрезоле.

При синтезе полиэфиров на основе этиленгликоля и *n*-ксиленгликоля в некоторых случаях полученные продукты не содержали гидроксильных групп. Удельная вязкость растворов этих полиэфиров в трикрезоле, как правило, была ниже,

Таблица 1

Полиэфир, полученные из гликолей и динитрилов $\text{NCRCO} - [\text{OR}'\text{OCORCO}]_n - \text{OR}'\text{X}$, где $\text{X} = \text{OH}$ или Cl

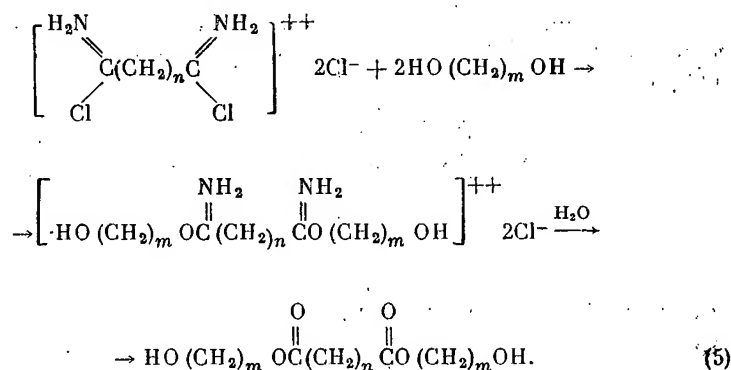
Исходные продукты (по 0,05 моля)		Выход, % от теорет.	Свойства полиэфиров					
гликоль	динитрил		т. пл., °C	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикре- золе	содержание концевых групп, мг-эке/г веществ			Мол. вес (по концевым группам)
					-CN	-OH	-Cl	
Температура образования солей полииминоэфиров -3° -7°								
HOCH ₂ CH ₂ OH	NC(CH ₂) ₄ CN	86	39	0,08	0,61	0,58	0,03	1640
	NC(CH ₂) ₈ CN	85	69—70	0,07	0,77	0,65	0,11	1310
	n-NCCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ CN ¹	96	102—107	0,06	1,34	0,13	0,08	1290
HO(CH ₂) ₄ OH	NC(CH ₂) ₄ CN	72	48	0,09	0,77	0,50	—	1570
	NC(CH ₂) ₇ CN	94	37	0,09	1,03	0,16	—	1680
	NC(CH ₂) ₈ CN	80	59—60	0,07	0,49	1,06	—	1290
	n-NCCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ CN	99	59—63	0,06	0,95	0,55	—	1330
	NC(CH ₂) ₈ CN	85	44	0,09	0,89	0,32	0,12	1500
(HOCH ₂ CH) ₂ O								
n-HOCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OH	NC(CH ₂) ₄ CN	89	64—70	0,05	1,31	0,41	0,44	930
	NC(CH ₂) ₇ CN	82	55—59	0,05	1,41	0,36	1,33	650
	NC(CH ₂) ₈ CN	97	82—84	0,05	0,83	0,52	1,50	700
Температура образования солей полииминоэфиров 20—25°								
HOCH ₂ CH ₂ OH	NC(CH ₂) ₈ CN	91	74—77	0,06	1,02	0,42	0,71	930
	NC(CH ₂) ₈ CN	80	55—56	0,04	1,31	0,95	0,52	720
	NC(CH ₂) ₄ CN	79	58—65	0,04	1,03	0,32	0,94	910
	NC(CH ₂) ₈ CN	78	73—80	0,04	1,55	—	1,35	690
HO(CH ₂) ₄ OH								
n-HOCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OH								

¹ Взято 0,065 моля динитрила.

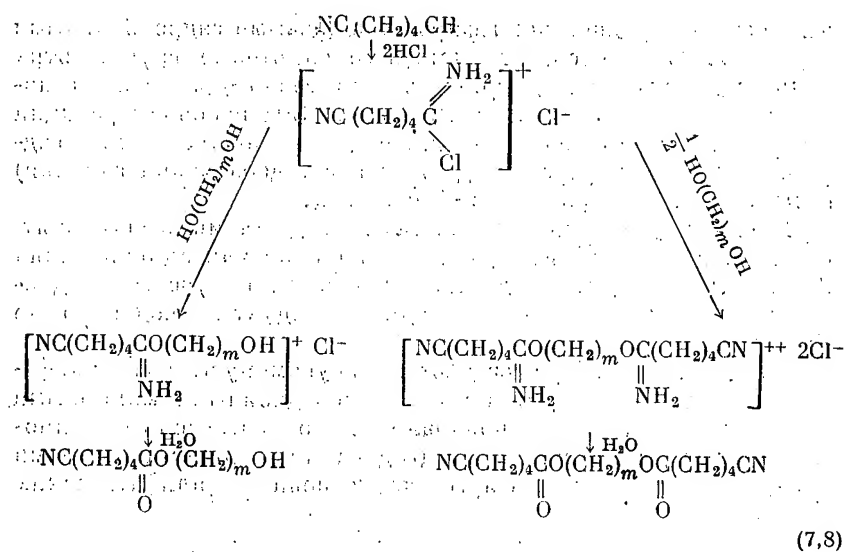
чем соответствующих полиэфиров с концевыми гидроксильными группами. Оказалось, что концевые спиртовые группы этих полиэфиров еще на стадии образования хлоргидратов полииминоэфиров замещались на атомы хлора. Эта побочная реакция в значительной степени подавлялась, если получение хлоргидратов полииминоэфиров (выдержка после добавления гликоля) вели при температуре ниже 0° (табл. 1).

В ряде случаев, например, при взаимодействии азелаинонитрила с этиленгликолем и диэтиленгликолем или адипонитрила и *n*-ксилилендициана с диэтиленгликолем, получены неоднородные пастообразные или жидкие продукты, подробно не исследованные.

О л и г о м е р ы. При воздействии на упомянутые выше алифатические дихлориды диимонийхлоридов двойными молярными количествами гликолей получали солянокислые соли дииминоэфиров, которые с избытком воды давали с хорошими выходами ω, ω' -диоксиалкиловые эфиры двухосновных алифатических кислот:



Из адипонитрила, ввиду избирательной реакционной способности присутствующих в нем нитрильных групп при гидрохлорировании можно получить с количественным выходом хлорид δ -цианвалеримонийхлорида. Последний оказался исключительно удобным в качестве промежуточного продукта в ряде синтезов. Ранее из него были получены δ -цианвалерамид и алкиловые эфиры δ -цианвалериановой кислоты [1]. В докладываемой работе с эквимольным и половинным молярным количеством α, ω -гликолей через соли иминоэфиров получены соответственно ω -оксиалкиловые эфиры δ -цианвалериановой кислоты и ди-(δ -цианвалераты) α, ω -гликолей:



Характеристика полученных соединений приведена в табл. 2. Все указанные олигомеры синтезированы нами впервые.

Таблица 2

Характеристики полученных олигомеров

Олигомеры	Выход, %	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}
HO(CH ₂) ₄ OOC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₄ OH	96,5	—	1,4660	1,1042
HO(CH ₂) ₅ OOC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₅ OH	92,1	19,5	1,4695	1,0674
HO(CH ₂) ₆ OOC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₆ OH	84,3	24	1,4605 ¹	1,0438 ¹
HO(CH ₂) ₄ OOC(CH ₂) ₅ COO(CH ₂) ₄ OH	82,0	45	—	—
NC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₄ OH	80,0	—	1,4588	1,0791
NC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₆ OH	97,6	36	—	—
NC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₄ OOC(CH ₂) ₄ CN	97,4	—	1,4643	1,0891
NC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₅ OOC(CH ₂) ₄ CN	98,0	—	1,4579	1,0546
NC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₆ OOC(CH ₂) ₄ CN	82,0	—	1,4521	1,0263

¹ Измерено при 25°.

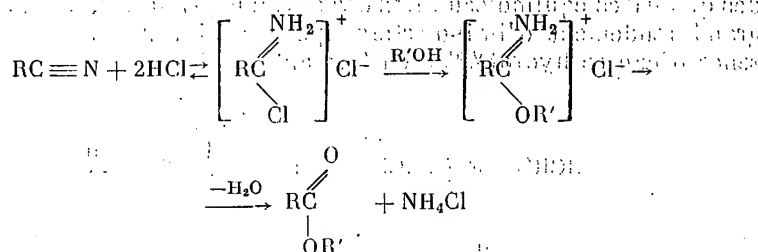
Таким образом, в зависимости от соотношения между динитрилом, гликолем и HCl, реакция между ними может быть направлена в сторону синтеза низкомолекулярных сложных полиэфиров или соответствующих олигомеров.

Литература

1. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова. Ж. общ. химии, 29, 1694, 3039, 1959.
2. Е. Н. Зильберман, Н. М. Телляков. Высокомолекуляр. соед., 1, 934, 1959.
3. A. Pinner, F. Klein. Ber. 10, 1889, 1877.

Summary

Until recently the salts of iminoesters were prepared in general only from monofunctional nitriles and alcohols. In the papers published by us in 1959 we have shown that chlorides of imonium chlorides, produced by interaction between nitriles and hydrogen chloride in 1 : 2 molar ratios, will on reaction in the cold with equivalent amounts of primary alcohols give a high yield of imino ester chlorides that in the presence of water will hydrolyze to the esters.)



An investigation into the mechanism of reaction between nitriles, hydrogen chloride and alcohols led to the synthesis of iminoesters using bifunctional reactants and thus to polyiminoester halohydrides and to the products of their hydrolysis, polyesters.

The method developed differs from the conventional synthesis of polyesters in its being based on a reaction heretofore not used for the synthesis of polymers. Moreover the reaction is carried out in the cold, whereas, ordinarily, elevated temperatures are used for obtaining polyesters.

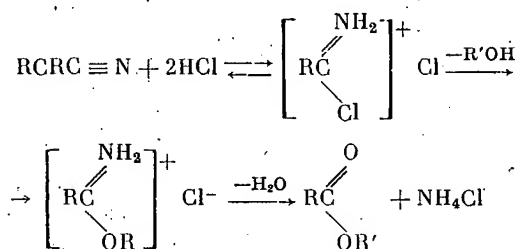
Depending upon the reactant ratio, from dinitriles, glycols and hydrogen chloride new low molecular polyesters (M 1000-1900) have been obtained with nitrile and alcohol terminal groups. First of all in the series of dinitriles and glycols containing aliphatic and aromatic radicals ω, ω' -dioxyalkyl esters of dicarboxylic acids have been synthesized. Owing the selective reactivity of the nitrile groups from adipodinitrile besides the dioles the heretofore unknown ω -oxyesters of δ -cyanovaleric acid and glycol di (δ -dicyanovalerates) have been obtained.

The molecular weight of the polyesters was determined viscometrically and was calculated from the results of analysis of the terminal groups. The results obtained in both cases coincided, what, in particular, indicates the practical absence of ring systems in the products.

Résumé

Jusqu'à présent des sels d'imino-esters étaient obtenus d'habitude seulement en partant de nitriles monofonctionnels et alcools.

Dans nos articles, publiés en 1959, nous avons montré que les produits d'interaction des nitriles avec HCl en rapport 1 : 2 (les chlorures d'immoniumchlorides), en réagissant à froid avec des quantités équimoléculaires des alcools primaires, donnent un grand rendement d'imino-esters hydrochloriques qui en présence d'eau se hydrolysent en formant les esters:



L'examen du mécanisme de la réaction entre nitriles, HCl et alcools permet synthétiser des sels d'imino-ester en utilisant les produits de départ bifonctionnels et d'obtenir ainsi les hydrates des halogénures de polyiminoesters et produits de leur hydrolyse, — les polyesters.

La méthode de préparation des polyesters diffère des méthodes habituelles à cause de ce qu'elle se base sur la réaction non-utilisée jusqu'à présent pour l'obtention des composés polymériques. En outre, la synthèse s'effectue à froid, tandis qu'habituellement on obtient les polyesters à température élevée.

A partir de dinitriles, glycols et HCl, nous avons obtenu, selon les rapports des composants, les nouveaux esters à poids moléculaires relativement bas (1000—1900), avec groupes nitriles et alcooliques terminaux.

En premier lieu, à partir de la série de nitriles et glycols, contenant les radicaux aliphatiques et aromatiques, on été obtenus ω, ω' -esters dioxyalcoylés des acides dibasiques.

A cause de réactivité sélective des groupes nitriles, à partir de dinitrile adipique, outre des dioles, nous avons obtenu avec un grand rendement des ω -oxyesters de l'acide δ -cyanovalérianique et di-esters δ -cyan-valérianiques des glycols- α , ω , inconnus jusqu'à présent.

Le poids moléculaire des polyesters était déterminé par voie viscosimétrique et calculé à l'aide des résultats d'analyse des groupements terminaux. Dans les deux cas nous avons reçu les résultats coïncidants, ce qui indique à l'absence pratique des systèmes cycliques dans les produits obtenus.

L'ANALYSE DES POLYESTERS RETICULES

M. Bohdanecky, A. Šternschüss

(Tchécoslovaquie)

Les produits de copolymérisation des polyesters non-saturés avec le styrène ont été dégradés par le KOH, et les acides fumarique et maléinique, rendus libres, ont été déterminés à l'électrode de goutte de mercure. Les résultats de cette méthode indiquant un degré de réaction plus élevé que celui trouvé par d'autres auteurs, on a fait des analyses comparatives, utilisant la méthode de Funke modifiée. On effectue la dégradation au milieu glycolique pendant 4—6 heures. Après avoir déterminé le poids du copolymère gravimétriquement, on en estime la composition en titrant des groupes carboxyliques. Les résultats correspondent avec ceux de Hunter et, avec certaines limitations, avec ceux de Funke. Toutefois, ils sont plus bas que les résultats de l'analyse polarographique. La différence en est attribuée à l'addition d'alcool à la liaison double fumarique. Cette explication est fondée sur les mesures cinétiques.

La méthode décrite est plus vite que celles utilisées jusqu'à présent; elle peut être appliquée aux études de structure des polyesters réticulés et des processus pendant la réticulation.

Автореферат

Продукты сополимеризации ненасыщенных полиэфиров со стиролом деструктурировали едким кали, и освобождающиеся фумаровую и малеиновую кислоты определяли полярографически. Результаты показали, что степень превращения более высока, чем найденная другими авторами, причем были сделаны сравнительные анализы методом Функе (видоизменен-

ным). Деструкцию осуществляли в гликолевой среде в течение 4—6 часов. После определения веса сополимера, состав оценивали титрованием карбоксильных групп. Результаты соответствуют найденным Хантером, и, с некоторыми ограничениями, — результатам Функе. Однако они ниже, чем результаты полярографического анализа. Разница отнесена за счет присоединения спирта к двойной связи фумаровой кислоты. Это объяснение основано на кинетических измерениях.

Описанный метод быстрее, чем применявшиеся до сих пор; он может применяться к изучению структуры сшитых полиэфиров и к процессу, происходящему во время сшивания.

Summary

Products of the copolymerization of unsaturated polyesters and styrene were decomposed by potassium hydroxide and the liberated fumaric and maleic acids were determined polarographically. The results showed that the extent of conversion is higher than that found by other authors, comparative analyses being made with the aid of a modified Funke method. Decomposition was carried out in a glycol medium for 4—6 hours. After the gravimetric determination of the polymer weight the composition was evaluated by titration of the carboxyl groups. The results are in agreement with those obtained by Hunter and with some restrictions with those by Funke. However they are lower than the results obtained by polarography. The difference is ascribed to the addition of alcohol to the double bonds of fumaric acid. This interpretation is based on kinetic measurements.

The method described is faster than those employed heretofore. It may be applied in studies of cross-linked polymers and of the cross-linking process.

25X1

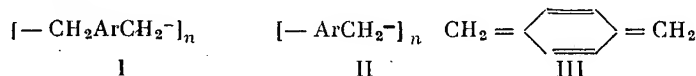
Page Denied

Next 15 Page(s) In Document Denied

О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ТИПА ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА И ПОЛИФЕНИЛЕНМЕТИЛА

*А. А. Ванищев, Е. П. Мельникова,
М. Г. Краковяк,
Л. В. Кухарева, Г. А. Гладковский*
(СССР)

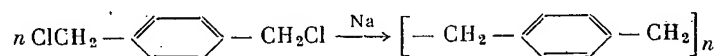
С целью получения полимерных углеводородов с повышенной теплостойкостью были проведены опыты по синтезу линейных полимеров регулярного строения типа поликсилилена I и полифениленметила II,



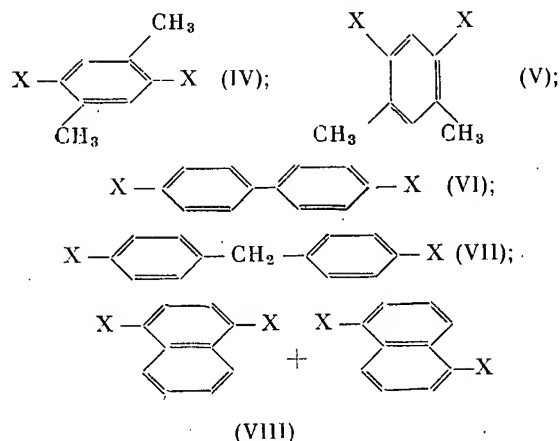
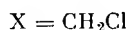
содержащих ароматические циклы в основной цепи. Полимеры первого типа, содержащие CH_2 -группы в *n*-положении, были недавно получены Шварцем [1] и другими авторами при высокотемпературном пиролизе *n*-ксилола и некоторых его производных в результате полимеризации летучих промежуточных хиноидных углеводородов типа *n*-ксилилена (III). Эти полимеры отличались большой тенденцией к кристаллизации, высокой температурой плавления (например, около 400° в случае поли-*n*-ксилилена) и не растворялись в низкокипящих растворителях. Однако получить этим путем полимеры I из *m*- и *o*-ксиолов, а также из 4,4'-диметилдифенила и 2,6-диметилнафталина не удалось [2] очевидно вследствие невозможности образования промежуточных хиноидных мономеров или их нестойкости в условиях пиролиза. Таким образом, рассматриваемый метод, по-видимому, применим главным образом для синтеза полимеров I, содержащих в цепи звенья *n*-ксилилена $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ — или его производных, замещенных в ядре.

Как показали Браун и Фартинг [3], частично растворимый, кристаллический поли-*n*-ксилилен, сходный по строению и свойствам с полимером, образующимся при пиролизе, может быть получен также по способу Вюрца, а именно при взаимо-

действии металлического натрия с хлористым *n*-ксилиленом в кипящем ксилоле или диоксане



Однако эта реакция, которая, по нашим данным [4], легко идет в диоксане уже при комнатной температуре с образованием легко растворимого в высококипящих растворителях поли-*n*-ксилилена, до сих пор не была использована для синтеза других полимеров типа I, хотя могла явиться более общим методом синтеза таких полимеров. Мы распространили ее на дихлорметильные производные некоторых других ароматических углеводородов, а именно *n*- и *m*-ксилолов, дифенила, дифенилметана и нафталина, ранее описанные в литературе и имевшие строение IV—VIII, где



Реакцию проводили при 20—25° в среде диоксана в присутствии 1,5-кратного избытка натрия при концентрации дихлорида, равной 0,7 моля в 1 л растворителя. Полимеры выделялись из раствора по мере образования и, после гашения избытка натрия метанолом и удаления низкомолекулярных примесей ацетоном, представляли почти бесцветные порошки углеводородного состава, иногда содержавшие галогид. Полученные полимеры обнаружили при рентгенографическом исследовании наличие кристалличности (см. рис. 1 и 2), степень которой варьировала в зависимости от их строения. Как видно из табл. 1, они сильно различались также по растворимости и по т. пл. Так, производные нафталина и дифенила, видимо представляя

спитые трехмерные полимеры, не растворялись даже в кипящем α -бромнафталине и разлагались выше 300° и 550° , не переходя в жидкое состояние, тогда как производные других углеводородов растворялись в бромнафталине и плавилась, переходя в подвижную жидкость. При этом производное *м*-ксилола, отличающееся слабой кристалличностью и низкой

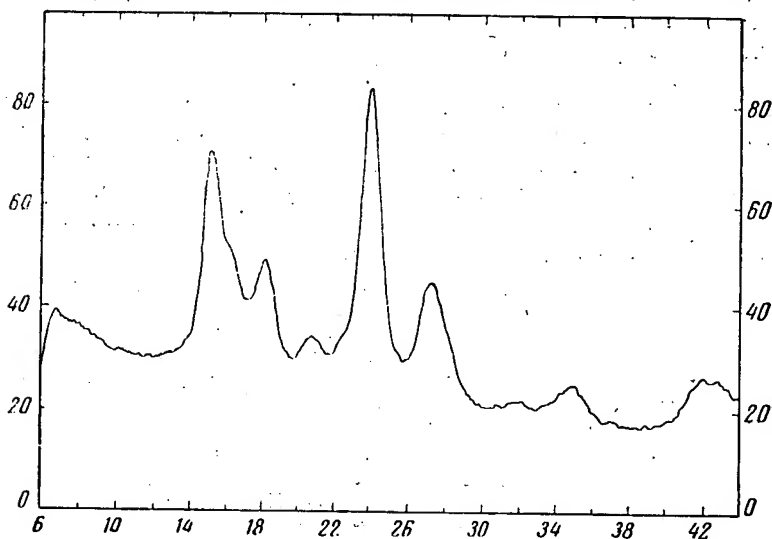


Рис. 1. Полимер из дихлорметил-*п*-ксилола.

т. пл. ($130-135^\circ$), легко растворялось даже в холодном хлороформе. Производное дифенилметана, с более ясно выраженной кристалличностью, плавилось при $250-255^\circ$ и начинало растворяться в бромнафталине лишь при 130° ; производное же *п*-ксилола, обладая подобно поли-*п*-ксилилену большой тенденцией к кристаллизации, плавилось около 350° , т. е. несколько ниже последнего, но начинало растворяться в бромнафталине только при 235° , т. е. на 25° выше, чем поли-*п*-ксилилен.

Что касается молекулярного веса растворимых полимеров; то нам пока удалось определить его (по Раути) лишь в случае легко растворимого производного *м*-ксилола, причем в зависимости от условий образования полимера он варьировал от 1850 до 4000.

Что касается полимеров типа полифениленметила $[-C_6H_4-CH_2-]_n$, то такое строение ранее придавалось растворимым легкоплавким продуктам поликонденсации хлористого бензила в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта. Однако по новым данным эти аморфные продукты представляют

собой полимеры, сильно разветвленные вследствие многократного бензилирования бензольных ядер в процессе конденсации. С другой стороны давно известно, что ароматические углеводороды в присутствии серной кислоты подвергаются конденсации с формальдегидом с образованием диарилметанов, а также

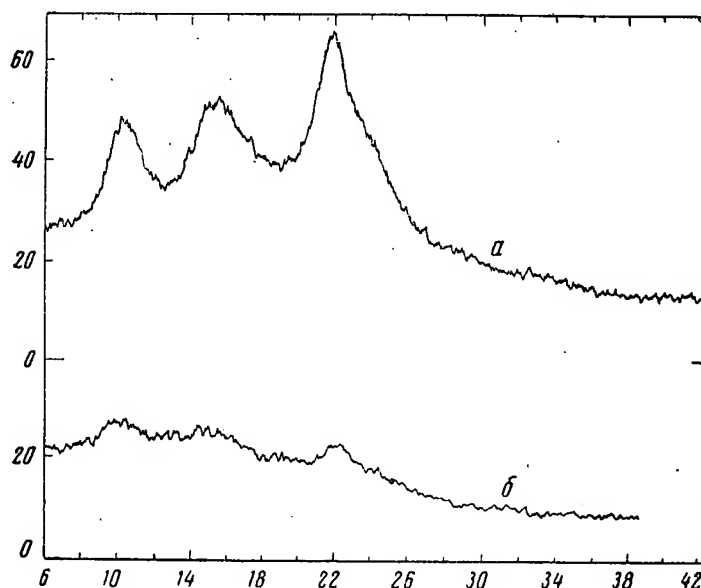


Рис. 2. Полимер из дихлорметил-*м*-ксилола
(снято *a* — при 20°; *b* — при 100°)

смолообразных легко растворимых низкоплавких, либо неплавких нерастворимых продуктов, которые часто содержат кислород в форме метилольных, эфирных и др. групп [6]. Химическую природу этих смол еще нельзя считать выясненной, но их свойства и, в частности, их неспособность к кристаллизации указывают на наличие смесей полимеров нерегулярного строения.

С целью получения полимеров типа II регулярного строения авторами данной статьи были поставлены опыты конденсации параформа с ароматическими углеводородами в среде кипящей ледяной уксусной кислоты, содержащей концентрированную серную кислоту. Из *м*-ксилола, псевдокумола и нафталина были получены низкоплавкие аморфные, а из дифенилметана и дифенилэтана — жидкие смолы, растворимые в ароматических углеводородах. Однако из *п*-ксилола и дуrolа в тех же условиях удалось получить высокоплавкие кристаллические

Свойства полимеров типа поли-*n*-ксилилена, полу-

Строение звена полимерной цепи	Растворимость в α -бромнафталине (БН)		
	температура (°C) перехода полимера в раствор в количестве		концентрация насыщения при т. кип. раствора, %
	2,5%	10%	
	210	230	25
	235	255	34
	Легкорастворим при 20°		
	130	155	30
	Нерастворим		
 +	А. Нерастворим		
	Б. Растворим		

Т а б л и ц а 1

ченных из дихлоридов и металлического натрия

Т. пл., °C		Кристаллическость	Примечание
температура первой прозрачности	температура второй прозрачности (после помутнения)		
420—435	405—420	+++	До и после перекристаллизации из α -БН
345—350	350—355	+++	То же
130—135	—	+	До и после переосаждения из хлороформа метанолом
250—255	250—255	++	До и после перекристаллизации из α -БН
550 (с разложением)		+	
290—310	Быстро разлагается	+	
310—315	305—310		После 4—5 час. кипячения в α -БН

полимеры, растворимые лишь в высококипящих растворителях и плавившиеся при 265 и 350° (см. табл. 2 и рис. 3 и 4), что указывает на регулярность их строения, т. е. на

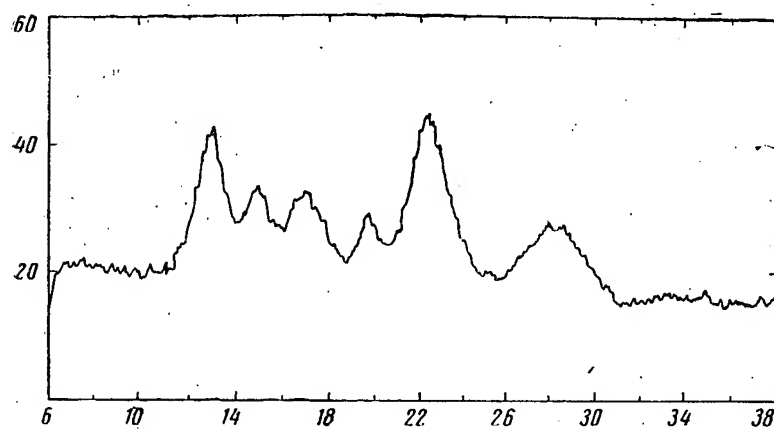


Рис. 3. Полимер из дурула и параформа

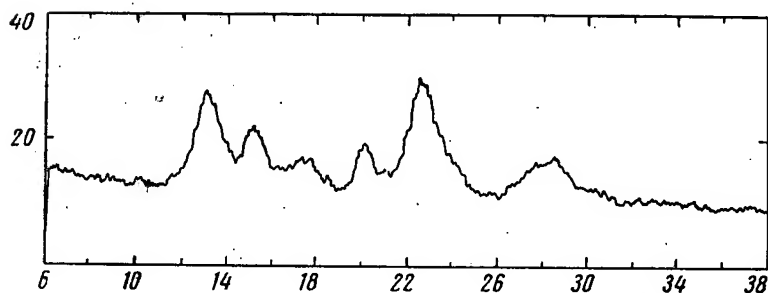
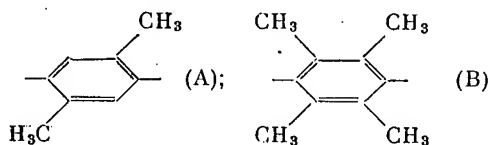


Рис. 4. Полимер из дурула и дихлорметилдурула

повторяемость в их цепях звеньев — Ar — CH₂—, где Ar = А или В:



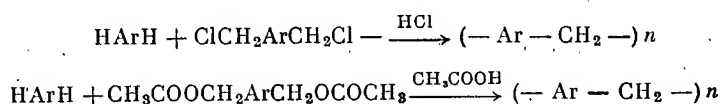
Полимеры того же типа, практически идентичные по свойствам и рентгенограммам с вышеописанными, удалось получить также путем поликонденсации в аналогичных условиях

Таблица 2

Свойства полимеров типа полиметилена, полученные из *n*-ксилола и дурола

Реагенты	Строение звена	Температура прозрачности °C	Число функ- циональных групп на 100 ароматичес- ких ядер	Раствори- мость в анизоле		Кристаллич- ность
$\text{AH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$-\text{A}-\text{CH}_2-$	265	3,6	+	+	+
$\text{AH}_2 + \text{A}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	$-\text{A}-\text{CH}_2-$	265	4,6	+	+	+
$\text{AH}_2 + \text{A}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_2$	$-\text{A}-\text{CH}_2-$	255	4,2	+	+	+
$\text{AH}_2 + \text{B}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	$-\text{A}-\text{CH}_2-\text{B}-$ $-\text{CH}_2-$	255	8,2	—	+	—
$\text{BH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$-\text{B}-\text{CH}_2-$	350	7,3	—	+	+
$\text{AH}_2 + \text{B}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	$-\text{B}-\text{CH}_2-$	315	8,1	—	+	+
$\text{AH}_2 + \text{B}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_2$	$-\text{B}-\text{CH}_2-$	325	7,0	—	+	+
$\text{AH}_2 + \text{A}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	$-\text{B}-\text{CH}_2-\text{A}-$ $-\text{CH}_2-$	340	6,9	—	+	+
$\text{AH}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	$-\text{B}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{CH}_2-$	340	6,7	—	+	+

n-ксилола и дурола с их дихлорметильными и диацетоксиметильными производными по схемам:



С другой стороны эту реакцию оказалось возможным распространить на смеси ароматических углеводов с дихлорметильными производными углеводов другого состава и получить таким путем гетерополимеры типа $[-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}'-\text{CH}_2-]_n$, содержащие звенья двух разных углеводов, например *n*-ксилола и дурола. По своим свойствам эти полимеры отличались значительным сходством с гомополимерами.

В продуктах совместной поликонденсации углеводов с дихлорметильными производными обнаружен хлор, связанный (очевидно в виде концевых групп $-\text{CH}_2\text{Cl}$) в количестве от 4 до 8 атомов на каждые 100 ароматических ядер цепи. В полимерах же, полученных из углеводов и параформа или диацетоксипроизводных углеводов, по-видимому, имелись концевые группы $\text{CH}_3\text{COOCH}_2-$, подвергавшиеся омылению при нагревании полимеров со спиртовой щелочью и содержащиеся, судя по числам омыления, в количестве от 4 до 7 на

каждые 100 ароматических ядер цепи. Это подтверждается тем, что при конденсации дуrolа с избытком параформа, наряду с полимером удалось выделить диацетоксиметилдуrol и доказать, что спиртовой раствор, получаемый после омыления, содержит соль летучей с паром органической кислоты в количестве, близком к рассчитанному из числа омыления.

Молекулярный вес полученных полимеров пока еще определить не удалось вследствие их плохой растворимости, но, судя по содержанию хлора в полимерах и по их числам омыления, он не превышает 2000—3000, если считать, что каждая макромолекула содержит только одну функциональную группу.

Л и т е р а т у р а

1. M. Szwarc, J. Polymer Sci., 6, 319, 1951; Nature, 403, 1947.
2. L. Errede, B. Landrum, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4952, 1957.
3. C. J. Brown, A. S. Farthing, J. Chem. Soc., 1953, 3270.
4. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, М. Г. Краковяк, Журн. прикл. химии, 31, 1898, 1958.
5. H. C. Haas, D. J. Livingston, M. Saunders, J. Polymer Sci., 15, 503, 1955.
6. R. Wegler, Angew. Chem., A60, 88, 1948.

Summary

With the aim of obtaining polymeric hydrocarbons of enhanced thermostability the synthesis has been carried out of linear polymers of regular structure of the type $(-\text{CH}_2\text{ArCH}_2-)_n$ and $(\text{ArCH}_2-)_n$ with aromatic units in the chain.

Polymers of the first type were obtained by reaction of metallic sodium with the dichloromethyl derivatives of benzene, *m*- and *p*-xylenes, diphenylmethane, diphenyl and naphthalene in dioxane medium at 20—25°. The *m*-xylene derivative had a CH_2Cl group in *m*-position and the others, dichlorides in the *p*- or *p*, *p*'-positions. The polymers were precipitated from the solutions on forming and after disposal of excess sodium with the aid of methanol and elimination of the low molecular impurities they appeared as colorless powders of the composition of hydrocarbons, at times containing chlorine.

X-ray analysis of the polymers revealed the presence of a crystalline structure the degree of which varied, depending upon the structure. The polymers differed greatly in solubility and melting points. Thus naphthalene and diphenyl derivatives, evidently being cross-linked, three-dimensional polymers, did not dissolve even in boiling α -bromonaphthalene and decom-

posed above 300° and 550° without passing to the liquid state, whereas derivatives of other hydrocarbons dissolved in bromonaphthalene, melted, passing over to a mobile liquid, and probably were linear polymers of low molecular weight. The meta-xylene derivative was distinguished by low crystallinity, low melting point (130—135°) and easily dissolved in chloroform even in the cold. Diphenylmethane derivatives with a more clearly expressed crystallinity melted at 250—255° and began to dissolve in α -bromonaphthalene only at 130°. p-Xylene derivatives, in turn, like polyparaxylylene possessing a strong tendency for crystallization, melted at 350°, i. e. a little below the latter, but began to dissolve in bromonaphthalene only at 235°, or 25° higher. As for the molecular weight of the soluble polymers, it could be determined (according to Rust's method) only in the case of the insoluble meta-xylene derivative, which, depending upon the conditions of formation, varied from 1850 to 4000.

Polymers of the second type were obtained by polycondensation of aromatic hydrocarbons with paraform and also with the dichloro-, dioxy-, and diacetoxy-methyl derivatives of aromatic hydrocarbons in boiling glacial acetic acid containing sulfuric acid. In this way starting from p-xylene and durenol one could obtain high melting crystalline polymers with melting points above 250 and 320°, dissolving only in high boiling solvents. Condensation of durenol with dichloromethyl derivatives of p- and m-xylene, as well as with para-xylene chloride led to the formation of high melting polymers of the type $(-\text{ArCH}_2\text{Ar}'\text{CH}_2-)_n$ containing two different aromatic units in the chain.

Résumé

Dans le but d'obtenir les hydrocarbures polymériques à une stabilité thermique élevée on a effectué la synthèse des polymères linéaires de structure ordonnée de deux types $(-\text{CH}_2\text{A}_2\text{CH}_2-)_n$ et $(-\text{ArCH}_2-)_n$ ayant des motifs aromatiques dans la chaîne.

Les polymères du premier type ont été obtenus à la suite de l'interaction de soude métallique au sein du dioxane avec les dérivés dichlorométhylés de benzène, de méta- et paraxylènes, de diphenylméthane, de diphenyl et de naphthalène à 20—25° parmi lesquels le dérivé du métaxylène composait les groupes CH_2Cl en méta-positions et d'autres dichlorides en p- ou p', p'-positions. Au fur et à mesure de la formation les polymères étaient séparés de solution, et après la suppression de l'excès

de soude par le méthanol et l'élimination des impuretés à bas poids moléculaire ils présentaient les poudres incolores de composition hydrocarbonée qui comprenait parfois le haloïde.

Les polymères obtenus à la suite de l'étude radiographique ont manifesté la présence de cristallinité, dont le degré variait en fonction de leur structure et différaient fortement suivant leur solubilité et le point de fusion. Ainsi les dérivés de naphthalène et diphenyl en représentant évidemment les polymères tridimensionnels réticulés, ne dissolvaient pas même dans l' α -bromonaphtalène bouillant et se décomposaient à une température supérieure à 300 et 550° sans passer en état liquide tandis que les dérivés des autres hydrocarbures se dissolvaient en bromonaphtalène, fondaient passant en liquide mobile et représentaient évidemment des polymères linéaires à bas poids moléculaire. Le dérivé de métaxylène se distinguait par une faible cristallinité, un bas point de fusion (130—135°) et se dissolvait facilement même en chloroforme froid. Le dérivé de diphenylméthane, à une cristallinité plus nette, fondait à 250.—255° et commençait à se dissoudre dans le bromonaphtalène seulement à 130°. Et le dérivé de *p*-xylène, ayant aussi que le polypara-xylilène une grande tendance à la cristallisation, fondait à une température d'environ 350° c'est-à-dire un peu inférieure à celle du dernier, mais il ne commençait à se dissoudre dans le bromonaphtalène qu'à 235° soit dépassant de 25° la température de dissolution du poly-*p*-xylilène. En ce qui concerne le poids moléculaire des polymères solubles on a réussi à le déterminer (selon Rast) seulement dans le cas du dérivé métaxylène, suivant les conditions de la formation de celui-ci il variait de 1850 à 4000.

Les polymères du deuxième type étaient obtenus par voie de polycondensation des hydrocarbures aromatiques avec le para-formaldéhyde ainsi que les dérivés de dichlore-, dioxy- et diacétoxy-méthylés des hydrocarbures aromatiques dans l'acide acétique glacé bouillant qui contient l'acide sulfurique. Par cette voie, en partant de *p*-xylène et durène on a réussi à obtenir des polymères cristallins à une haute température de fusion. Ils fondaient au-dessus de 250 et 320° et se dissolvaient seulement dans les solvants à point d'ébullition élevé; ici la condensation du durène avec les dérivés dichlorométhylés de para- et méta-xylène aussi qu'avec le para-xylilène chloreux a abouti à la formation des polymères avec point de fusion haut du type $(-ArCH_2Ar'CH_2-)_n$, comportant dans la chaîne les motifs aromatiques de deux hydrocarbures différents.

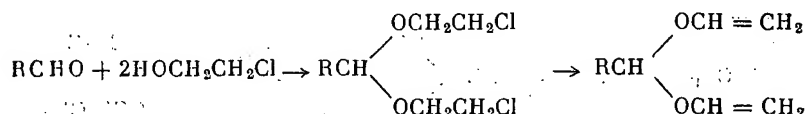
ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

С. Г. Мацюли

(СССР)

В течение последних 2—3 лет опубликован ряд работ по новому виду полимеризации — циклической или межмолекулярно-внутримолекулярной полимеризации. Эта полимеризация заключается во внутримолекулярном замыкании изолированных диенов в пяти- или шестичленные кольца и одновременном межмолекулярном нарастании цепи. Батлер и Анджело [1] впервые показали возможность циклической полимеризации с образованием линейного полимера на примере бромистого диэтилдиаллиламмония. Марвель и сотр. [2] распространили эту реакцию на несопряженные диолефины и получили плавкие растворимые полимеры, которые практически не содержат двойных связей. Авторы предполагают, что диолефины и их производные полимеризуются по механизму, согласно которому рост цепи происходит в результате чередующихся меж- и внутримолекулярных реакций.

Предметом настоящей работы является исследование циклической полимеризации дивинилацеталей с целью получения поливинилацеталей. Нами впервые синтезированы дивинилацетали и исследована их способность к циклической полимеризации и сополимеризации [3]. Разработан способ получения дивинилацеталей путем ацеталирования альдегидов этиленхлоргидрином и последующим дегидрохлорированием β , β' -дихлордиэтилацеталей по следующей схеме.



Реакцию дегидрохлорирования осуществляли нагреванием β, β -дихлордиэтилацеталей с едким кали в медном реакторе с одновременной отгонкой образующихся при этом дивинилацеталей и воды.

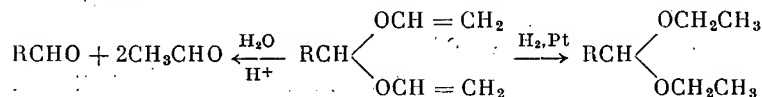
Таким образом были получены следующие дивинилацеталей (табл. 1), которые представляют собой бесцветные подвижные жидкости, обладающие эфирным запахом.

Таблица 1

Физико-химические свойства дивинилацеталей

Формула	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	
				найдено	вычислено
$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	87—89/атм	1,4215	0,9077	27,96	27,64
$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	100—102/атм	1,4180	0,8960	32,09	32,26
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	117—119/атм	1,4245	0,8966	37,35	36,88
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	138—139/атм. 44—45/13	1,4250	0,8708	41,75	41,50
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	33—35/13	1,4220	0,8755	41,28	41,50
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	45—46/12	1,4264	0,8733	45,82	46,11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	60—62/2	1,5138	1,0180	52,04	51,25

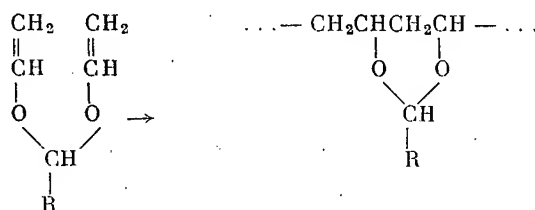
Строение полученных дивинилацеталей доказано реакциями гидрирования и гидролиза. При их гидрировании получают соответствующие диэтилацетали, а гидролиз при помощи разбавленной серной кислоты приводит к образованию 2 молей ацетальдегида и 1 моля исходного альдегида на моль дивинилацетала



Дивинилацеталей как соединения с двумя изолированными двойными связями могут полимеризоваться с образованием как линейно-циклических полимеров, так и разветвленно-сшитых полимеров.

Действительно, изучая полимеризацию дивинилацеталей в зависимости от характера инициатора или катализатора, мы получили как циклический растворимый полимер, так и трехмерный нерастворимый полимер.

Полимеризация дивинилацеталей в присутствии ионных катализаторов (хлорное олово, хлористый алюминий, хлорное железо) протекает быстро (в отсутствие растворителя очень бурно) с образованием трехмерного полимера, представляющего собою желатинообразную массу, которая нерастворима в обычных органических растворителях. Полимеризация дивинилацеталей в присутствии инициаторов радикальной полимеризации направлена исключительно в сторону циклической полимеризации с образованием ацетальных производных поливинилового спирта, т. е. поливинилацеталей¹



Во всех случаях полимеризацию проводили в блоке и освобождали полимер от мономера перегонкой с водяным паром и переосаждением из бензольного раствора спиртом.

Исследованы оптимальные условия циклической полимеризации дивинилацеталей в присутствии перекиси бензола и динитрила азоизомасляной кислоты. Так, на примере дивинилбутирала (ДВБ) изучено влияние концентрации инициаторов и температуры на выход полидивинилбутирала (ПДВБ) при продолжительности полимеризации 40 час. (рис. 1 и 2).

Как видно из рис. 1 и 2 подходящим инициатором для полимеризации дивинилацеталей (дивинилбутирала) является динитрил азоизомасляной кислоты в концентрации 0,5—2 мол. % от мономеров при оптимальной температуре, равной 80°.

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации дивинилформала (ДВФ), дивинилэтанола (ДВЭ) и ДВБ на выход полимера проведена серия опытов, в которых темпе-

¹ Исходя из названия мономера, следовало бы заменить название «поливинилацеталь» названием «полидивинилацеталь».

ратура была равна 80°, а концентрация динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила — 1 мол. % от мономеров (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что выход полимеров возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, причем повышение

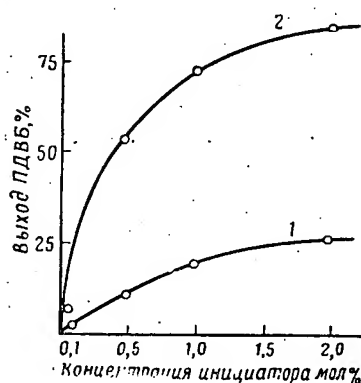


Рис. 1. Влияние концентрации инициаторов на выход полидивинилбутираля (ПДВБ) при 80°
1 — перекись бензоила; 2 — динитрил азоизомасляной кислоты

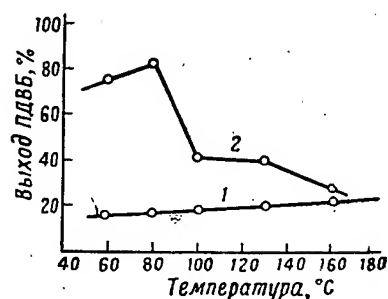


Рис. 2. Влияние температур полимеризации на выход полидивинилбутираля (ПДВБ); концентрация инициаторов 1 мол. %
1 — перекись бензоила; 2 — динитрил азоизомасляной кислоты

выхода имеет место в течение первых пяти часов, после чего выход остается практически постоянным. Нами была изучена также циклическая полимеризация других описанных выше дивинилацеталей. Все полученные полидивинилацетали представляют собой плавкие белые порошки или каучукоподобные термопластики, легко растворимые в большинстве органических растворителей (ароматические углеводороды, хлорсодержащие растворители и т. д.).

Как известно, при ацеталировании поливинилового спирта полное замещение всех гидроксильных групп невозможно, и, следовательно, полученные поливинилацетали всегда содержат некоторое количество незамещенных гидроксильных групп. Минимальное количество таких групп по математическим подсчетам Флори соответствует 13,5 мол. %. Содержание ацетальных групп ($\text{RCH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$) в полученных нами полидивинилацеталях определяли известным методом гидролитического оксимирования. Для контроля параллельно проводили анализ промышленного серийного поливинилбутираля (табл. 2).

Как видно из табл. 2, степень ацеталирования в полидивинилацетатах достигает 100 %.

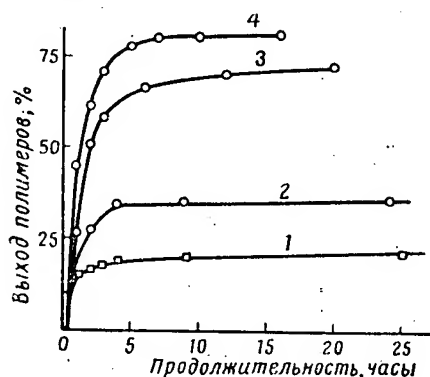


Рис. 3. Влияние продолжительности полимеризации на выход полимеров

1 — ДВБ, в присутствии перекиси бензоила; 2 — ДВФ, то же;
3 — ДВЭ, в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты,
4 — ДВВ, то же

До настоящего времени не была изучена возможность циклической сополимеризации. Нами исследована циклическая сополимеризация на примерах сополимеризации дивинилацеталей с виниловыми и диеновыми мономерами.

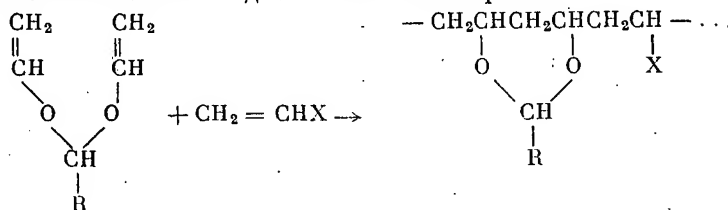


Таблица 2

Анализ полидивинилацеталей

Полимер	Содержание дивинилацетальных звеньев в полимере, %
Промышленный серийный поливинилбутираль	76,5 76,2
Полидивинилбутираль	99,6 99,8
Полидивинилэтаналь	99,4 99,1

Так, при совместной полимеризации ДВБ со стиролом в присутствии 1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты были получены плавкие, растворимые сополимеры. Количество бутиральных групп в сополимере определено методом гидролитического оксимирования.

Вычисленное молярное соотношение звеньев ДВБ и стирола в полученных сополимерах подтверждается также элементарным анализом (табл. 3)

Таблица 3
Сополимеризация ДВБ со стиролом

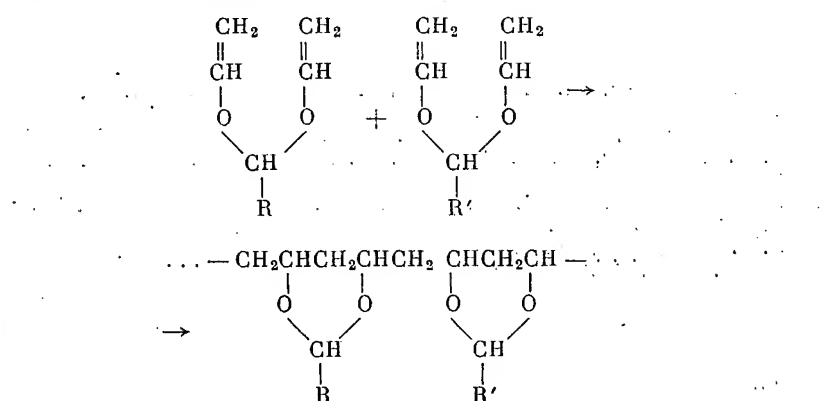
Молярное соотношение ДВБ и стирола в исходной смеси	Молярное соотношение звеньев ДВБ и стирола в сополимере	Т. пл. сополимера, °C
30 : 70	12,32 : 87,68	115—120
50 : 50	14,49 : 85,51	107—116
60 : 40	15,99 : 84,01	105—115
70 : 30	24,90 : 75,10	104—106
80 : 20	35,70 : 64,30	95—98
90 : 10	57,18 : 42,72	56—58

Интересно отметить, что при сополимеризации ДВБ с винилацетатом в присутствии 0,5—1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты образуется сополимер, в котором молярное соотношение звеньев, по определению бутиральных и ацетатных групп, практически соответствует молярному соотношению мономеров в исходной смеси (табл. 4)

Таблица 4
Сополимеризация ДВБ с винилацетатом

Молярное соотношение ДВБ и винилацетата в исходной смеси	Молярное соотношение звеньев ДВБ и винилацетата в сополимере	Молярное соотношение ДВБ и винилацетата в исходной смеси	Молярное соотношение звеньев ДВБ и винилацетата в сополимере
10 : 90	10,26 : 89,74	60 : 40	61,52 : 38,48
30 : 70	29,85 : 70,15	70 : 30	68,13 : 31,87
40 : 60	38,32 : 61,68	90 : 10	88,61 : 11,39

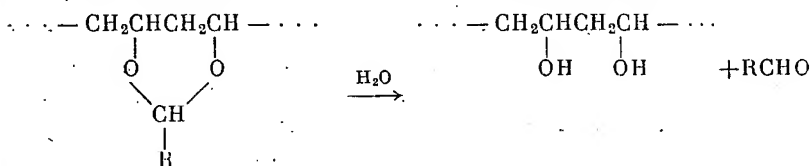
Возможность цикло-циклической сополимеризации показана на примере совместной полимеризации ДВФ и ДВЭ, а также ДВЭ и ДВБ.



Полученные сополимеры хорошо растворяются в бензоле, хлороформе, ацетоне и обладают высокими адгезионными свойствами.

Нами изучались также химические свойства полидивинилацеталей с целью определения их структуры. Полидивинилацетали не способны к реакциям гидрирования и к присоединению брома, что указывает на отсутствие двойных связей в полимере.

Строение продуктов циклической полимеризации дивинилацеталей окончательно было доказано гидролизом при помощи водно-спиртового раствора солянокислого гидроксилamina.



Как и следовало ожидать, эта реакция приводит к образованию поливинилового спирта. Полученный белый порошок хорошо растворяется в воде и по элементарному составу соответствует поливинилового спирту. Наличие шестичленных циклов в полидивинилацеталах подтверждается β -гликолевой структурой полученного поливинилового спирта, что в свою очередь показано окислением его по известной методике в щавелевую кислоту.

Таким образом, две винильные группы дивинилацеталей при межмолекулярно-внутримолекулярной полимеризации

реагируют по типу «голова к хвосту» с образованием шестичленных циклических полимеров полидивинилацеталей, т. е. ацетальных производных поливинилового спирта.

Л и т е р а т у р а

1. Cs. B. Butler, R. J. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3128, 1957.
2. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5771, 1957.
C. S. Marvel, J. K. Stille. J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958.
3. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян. Авт. свид. СССР, 126264, 1959;
С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Ж. общей химии, 30, 697, 1960;
С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолек. соед., 2, 314, 1960.

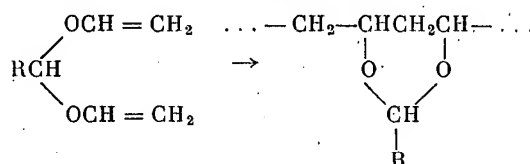
S u m m a r y

In the course of the last two years reports have been appearing on a new type of polymerization, called cyclic polymerization. This constitutes an intramolecular closure of isolated dienes into five or six membered rings with concurrent intermolecular growth of the chain.

We have synthesized for the first time divinyl acetals and have investigated their capacity for cyclic polymerization.

A method has been developed for the synthesis of divinylacetals through interaction of aldehydes with ethylene chlorohydrin and the subsequent dehydrochlorination of β , β' -dichlorodiethylacetals. The structure of the divinylacetal monomers was proved, in particular, by hydrolysis and hydrogenation.

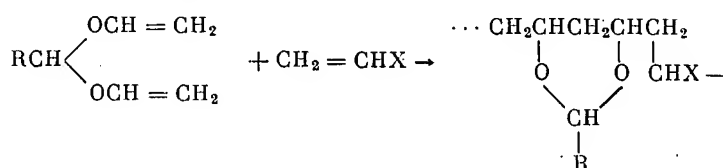
It has been shown that in the presence of initiators of radical polymerization divinylacetals polymerize only by means of the cyclic mechanism with the formation of acetal derivative of polyvinyl alcohol, i. e. polyvinylacetals.¹



where $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_3H_7 , $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{iso-C}_4\text{H}_9$ and C_6H_5 . Polyvinylacetals have been obtained with the extent of acetylation reaching 100%.

¹ The name «polivinylacetal» based on the name of the monomer should be changed to «polydivinylacetal».

Up to the present time the possibility of cyclic copolymerization was not known. We have investigated this reaction on the examples of the copolymerization of divinylacetals with vinyl and diene monomers.



where $\text{R} = \text{H}$, CH_3 and C_3H_7 ; $\text{X} = \text{OCOCH}_3$, CN and C_6H_5 .

The possibility of cyclic cyclo-copolymerization has been demonstrated by copolymerization of divinylformal and divinyl-ethanal.

All polymers obtained by us are white powders or rubber-like thermoplasts, easily soluble in most organic solvents and possessing high adhesive properties. They do not add hydrogen or bromine, indicating the absence of double bonds.

The structure of the polyvinylacetals obtained on cyclopolymerization of divinylacetals was demonstrated by means of hydrolysis. As was to be expected polyvinyl alcohol was formed, of which in turn the glycol structure was proved by its oxidation to oxalic acid.

Hence two vinyl groups of the divinylacetals during intra-inter molecular polymerization react by the «head to tail» mechanism to form polyvinylacetals with six-membered cyclic structures.

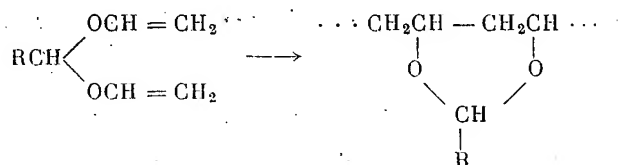
Résumé

Pendant deux dernières années on a décrit une nouvelle espèce de polymérisation, qui est consistée à cyclisation intramoléculaire par cinq ou six membres, des diènes isolés, avec la croissance intermoléculaire simultanée de chaîne.

C'est pour la première fois que nous avons synthétisé des acétals divinyls et étudié leur aptitude à la polymérisation cyclique.

La méthode de préparation des acétals divinyls par interaction des aldéhydes avec chlorhydrine éthylénique, avec déhydrochloruration postérieure de β , β' -dichloroacétals diéthyls a été développée. La structure des monomères obtenus (acétals divinyls) a été prouvée, en particulier, par réactions de l'hydrolyse et de l'hydrogénation.

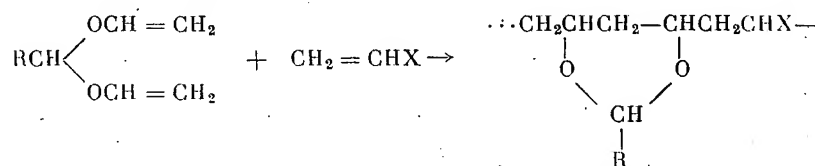
Nous avons montré, que la polymérisation des acétals divinyliques en présence des amorceurs de polymérisation radicalaire est dirigée exclusivement à la polymérisation cyclique suivie par la formation des dérivés d'acétals de l'alcool polyvinylique, soit des acétals polydivinyliques



où R = H, CH₃, C₃H₇, *iso*-C₃H₇, *iso*-C₄H₉ et C₆H₅.

Nous avons obtenu des acétals polydivinyliques dont le degré d'acétalation atteint 100%.

La possibilité de copolymérisation cyclique n'était pas étudiée jusqu'à présent. Nous avons examiné cette réaction prenant à titre d'exemple les acétals divinyliques avec les monomères de vinyle et de diène.



où R = H, CH₃ et C₃H₇; X = OCOCH₃, CN et C₆H₅.

La possibilité de copolymérisation cyclo-cyclique est montrée par la copolymérisation des aldéhydes formique et acétique divinyliques.

Tous les polymères et copolymères obtenus étaient les poudres blanches ou matières thermoplastiques, semblables à caoutchouc; ils sont solubles dans la plupart des solvants organiques et ont une très forte adhésion. On ne peut pas les hydrogéner et ils n'additionnent pas le brome, ce qui indique à l'absence de doubles liaisons dans les polymères.

La structure des produits de la polymérisation cyclique des acétals divinyliques était prouvée à l'aide de l'hydrolyse des acétals polydivinyliques. Dans ce cas, comme il fallait attendre, se forme l'alcool polyvinylique dont la structure β-glycolique était à son tour prouvée par oxydation en acide oxalique.

Ainsi deux groupes vinyliques des acétals divinyliques, au cours de la polymérisation intra — inter — moléculaire, réagissent selon le type «tête-à-queue» en formant des polymères cycliques à 6 membres, — acétals polydivinyliques.

25X1

Page Denied

Next 6 Page(s) In Document Denied

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА

Е. А. Мушина, А. И. Перельман, А. В. Топчиев,
Б. А. Кренцель
(СССР)

Синтез кристаллических полимеров, содержащих ароматические или нафтенные ядра, представляет теоретический интерес для развития наших представлений в области стереоспецифической полимеризации, а также имеет практическое значение с точки зрения получения полимерных материалов, характеризующихся высокой термостойкостью.

В последние годы была показана возможность успешного осуществления реакции стереоспецифической полимеризации ряда α -олефинов в присутствии окисных катализаторов [1, 3].

Таблица 1

Растворимость поливинилциклогексана в различных растворителях

Катализатор	Растворитель											
	гептан		бензол		толуол		ксилол		декалин		тетралин	
	на холо- ду	при т. кипения	на холо- ду	при т. кипения	на холо- ду	при т. кипения	на холо- ду	при т. кипения	на холо- ду	при т. кипения	на холо- ду	при т. кипения
Al (<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ + + TiCl ₄	—	—	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++
CrO ₃ на алюмоси- ликате	—	—	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++

Примечание: (—) — нерастворим; (+) — частично растворим;
(++) — хорошо растворим.

Однако данные о полимеризации в присутствии этих катализаторов винилнафтоновых углеводородов не опубликованы. Известно, что на окисно-хромовом катализаторе полимеризуются все α -олефины, не имеющие разветвления ближе четвертого углеродного атома по отношению к двойной связи и не содер-

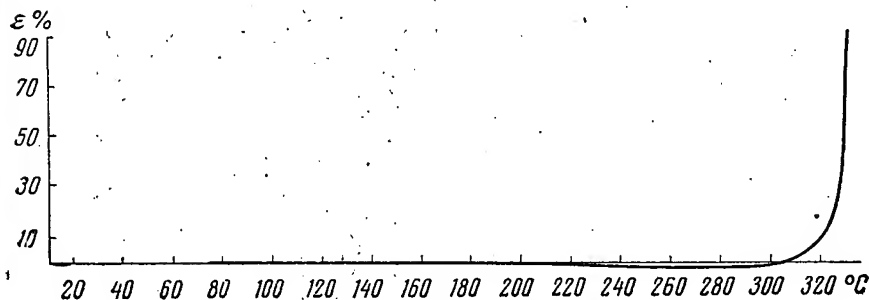


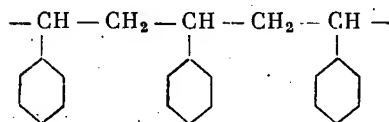
Рис. 1. Термомеханическая кривая кристаллического поливинилциклогексана.

жащие более восьми углеродных атомов [2]. С другой стороны, стирол не полимеризуется на окисно-хромовом катализаторе [3]. Развивая наши исследования [4] по механизму полимеризации непредельных соединений различной структуры на окисно-хромовом катализаторе [5], мы изучили полимеризацию винилциклогексана.

Поливинилциклогексан представляет собой белый, тонкодисперсный порошок с температурой плавления $320-325^{\circ}$; полимер хорошо растворим в органических растворителях (табл. 1).

Характеристическая вязкость полимера, измеренная для раствора в циклогексане при 25° , составляет $0,5-0,6$. Рентгеноструктурным анализом получена дифракционная картина высокристаллического полимера (рис. 2, а). По предварительным данным термомеханического анализа температура стеклования поливинилциклогексана составляет около 0° , т. е. рабочий интервал температур полимера $0-325^{\circ}$. На рис. 1 приведена термомеханическая кривая кристаллического поливинилгексана.

Инфракрасный спектр (рис. 3) поливинилциклогексана подтвердил предполагаемую структуру полимера:



Инфракрасный спектр снят в области валентных колебаний на спектрометре с призмой из КВг. На спектре видны две полосы, относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям CH_2 -группы. Приведенную структуру подтверждает также то обстоятельство, что изотактический поливинилциклогексан можно получить гидрированием изотактического полистирола [6].

Для сравнения свойств и структуры образующегося полимера был проведен также синтез поливинилциклогексана с при-

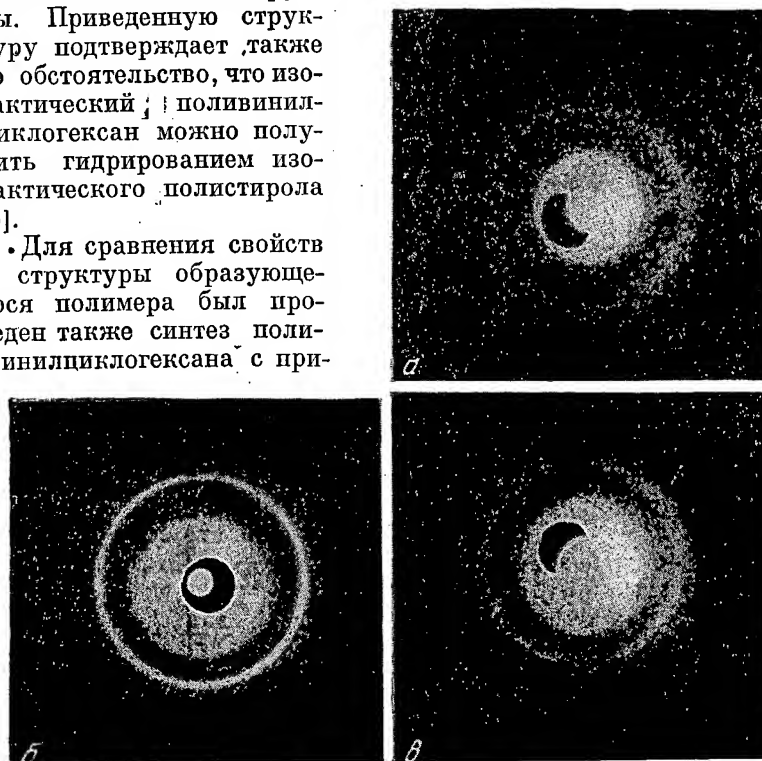


Рис. 2. Рентгенограмма кристаллического поливинилциклогексана, полученного в присутствии:

a — окисно-хромового катализатора; *б* — катализатора $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$,
в — окисно-хромового катализатора с добавкой $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$

менением катализатора Циглера $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4]$. Оказалось, что полученный таким образом полимер по своим физико-химическим свойствам и структуре не отличается от полимера, полученного на окисно-хромовом катализаторе (рис. 2, *б*). Интересно отметить, что небольшие добавки $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ к окиснохромовому катализатору существенно увеличивают выход поливинилциклогексана, не меняя его структуры (рис. 2, *в*). Здесь наблюдается аналогия с действием добавки $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ при

полимеризации некоторых α -олефинов, напр. полипропилена [1,7].

Таким образом, в отличие от стирола винилциклогексан образует на окисно-хромовом катализаторе высокомолекулярный кристаллический полимер. Это можно объяснить различной хемосорбцией мономеров на поверхности катализатора. Известно, что для проявления высокой каталитической активности поверхности в реакции необходима слабая, но, тем не менее, быстрая хемосорбция реагирующих веществ.

При очень прочной хемосорбции поверхностный слой оказывается инертным. Очевидно в случае стирола можно предположить либо простую хемосорбцию, либо такое положение его на поверхности, которое ведет к адсорбции только бензольного кольца, что связано с электронным строением бензольного ядра

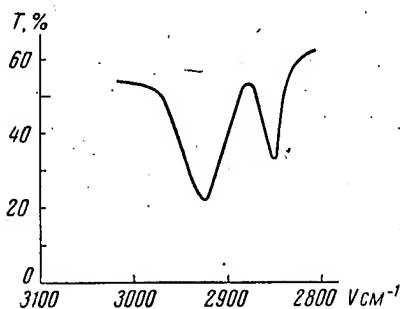
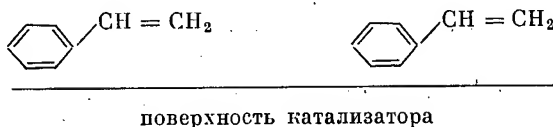
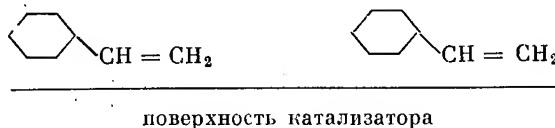


Рис. 3. Инфракрасный спектр поливинилциклогексана.



Винилциклогексан, очевидно, адсорбируется следующим образом:



Следует отметить, что по нашим экспериментальным данным удаление винильной группы от бензольного кольца повышает реакционную способность мономера, и потому на окисно-хромовом катализаторе получают полимеры таких мономеров, как аллилбензол и 4-фенилбутен-1.

В заключение следует кратко остановиться на методике эксперимента. Синтез поливинилциклогексана с применением

$[(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4]$ проводили в ампуле и в колбе при 80° , атмосферном давлении, в токе очищенного азота, в течение 4—5 час. при молярном соотношении

$$\frac{(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3\text{Al}}{\text{TiCl}_4} = \frac{2}{1}.$$

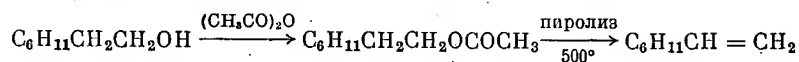
Выход полимера составлял $\sim 30\%$.

Синтез с применением окисно-хромового катализатора. Полимеризацию проводили в ампулах с растворителем (гептаном или бензолом) при 80° добавкой $(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3\text{Al}$ и без добавки. Замена гептана бензолом привела к получению полимера, который не дал кристаллической дифракционной картины. Элементарный состав полимера, полученного на окисно-хромовом катализаторе, приведен в табл. 2.

Таблица 2
Элементарный состав поливинилциклогексана

	С, %	Н, %
Найдено . .	87,22	12,80
Вычислено	87,27	12,72

Винилциклогексан синтезировали по схеме [8]



Циклогексилэтиловый спирт получили двумя путями: 1) по реакции Гриньяра и 2) гидрированием фенилэтилового спирта.

Таблица 3
Свойства винилциклогексана

	Наши данные	Литературные данные
T° кип. . .	120/759 мм	125/740 мм
n_D^{20}	1,4470	1,4470
d_4^{20}	0,8060	0,8091
MR_D найд.	36,41	36,38
MR_D вычисл.		36,47

Строение промежуточных соединений подтверждено их константами и последующими превращениями.

Константы винилциклогексана приведены в табл. 3.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Топчиев, А. И. Перельман, В. И. Сметанюк, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1346.
2. A. Clark, I. Hogan, R. Banks, Lanning. Industr. Engng. Chem., 48, 1152, 1956.
3. Англ. патент 790195.
4. А. В. Топчиев, Е. А. Мушина, А. И. Перельман, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 130, 1344, 1960.
5. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, Т. Р. Розе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1709.
6. P. Natta. Makromolek. Chemie, 33, 247, 1959.
7. G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Dannusso, G. Massanti, M. Regaldo, Chimica e industria, 38, 124, 1956.
8. Р. Я. Левина, И. И. Мезенцева, Уч. зап. МГУ, 132, 241, 1950. А. Ф. Платэ, Р. Н. Шафран, М. И. Батуев, Ж. общ. химии, 20, 472, 1950.

Summary

The least known field of stereospecific polymerization is the polymerization of vinylcycloalkanes. At the same time polyvinylalkanes and especially polyvinylcycloalkanes may be of considerable interest as a new class of crystalline polyvinyl compounds. With this in mind the synthesis has been carried out of polyvinylcyclohexane and its properties have been investigated.

Polymerization of vinylcyclohexane takes place in the presence of titanium tetrachloride and isobutylaluminum or of chromium oxides on aluminosilicate.

The polymer obtained with different catalysts and under varying conditions (temperature, solvent, catalyst concentration etc.) according to x-ray data has a high degree of crystallinity. The melting point is 325° and the intrinsic viscosity from 0.5 to 1.5. A characteristic feature is its good solubility in naphthenic and aromatic hydrocarbons.

The structure of the polymer has been established and thermomechanical curves have been determined for polymers obtained on various catalysts.

Résumé

C'est la polymérisation de vinylcycloalcane qui est le domaine de polymérisation le moins étudié. Cependant les polyvinyles et surtout le polyvinylcyclohexane peuvent présenter l'intérêt considérable comme la classe nouvelle des polyvinyles cristallins. A cette occasion la synthèse de polyvinylcyclohexane et l'étude de ses propriétés ont été entreprises.

La réaction de polymérisation de vinylcyclohexane s'effectue en présence du tétrachlorure de titane et de l'isobutyl aluminium ou des oxydes de chrome sur l'alumosilicate.

Le polymère obtenu sur les différents catalyseurs et aux différentes conditions (température, solvant, concentration de catalyseur etc.) selon les données radiographiques possède une haute cristallinité. La température de diffusion du polymère est de 325°, la viscosité caractéristique est de 0,5 à 1,5. Le polymère est caractérisé par un haut degré de sa solubilité dans les naphthènes et les hydrocarbures aromatiques.

On a trouvé la structure du polymère et on a fait des courbes thermomécaniques pour le polymère obtenu sur les divers catalyseurs.

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский
(СССР)

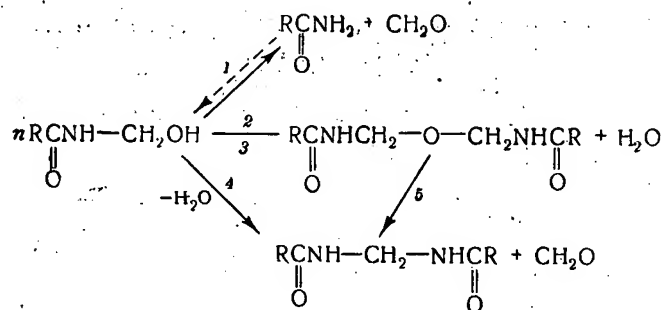
При полимеризации непредельных мономеров, содержащих, кроме винильной, другие высокоактивные функциональные группы, легко образуются пространственные полимеры. Возможности синтеза при этом растворимых, не трехмерных макромолекул — изучены недостаточно. Настоящее сообщение посвящено получению линейных полимеров из активных полифункциональных соединений при полимеризации: 1) непредельных соединений, содержащих метилоламидную группу и 2) диолефиновых производных.

Мономерные метилолакрил- и метакриламиды были впервые получены несколько лет назад. Указывалось также, что при их полимеризации образуются нерастворимые трехмерные полимеры [1]. Свойства, химические превращения и синтез этих веществ изучались далее с участием авторов настоящего сообщения [2—4]. При фотополимеризации метилолметакриламида был получен линейный полимер [2]. Однако, метилолакриламид в аналогичных условиях структурировался. Поэтому дальнейшая работа была направлена на изучение химизма превращений метилольной группы.

Было установлено промежуточное образование ди(метакриламидо)диметилового эфира, влияние рН среды на вторичные реакции, протекающие с мономером и полимером, и получен линейный, достаточно стабильный при хранении *полиметилолакриламид*¹.

¹ Получен совместно с Новичковой.

Схема основных реакций приведена ниже



Полимеризацию проводили в 10%-ном водном растворе при температуре 10—30° и pH = 10—14 в присутствии иницирующей системы, состоящей из персульфата калия и гидросульфита натрия. Выход полимера составлял 70%, характеристическая вязкость 0,5—0,65. Полимер хорошо растворялся в воде. При нагревании в слабокислой среде происходило структурирование, а в концентрированном растворе кислоты — отщепление формальдегида по реакции 2. Учитывая возможности дальнейших превращений метилольной группы, авторами были получены сополимеры метилоламидов с акрилонитрилом и бутилметакрилатом. Опыты показали, что сополимеры, после создания мостичной связи, вызывающей значительные изменения физико-химических свойств, могут иметь прочность на разрыв более высокую, чем у исходного гомополимера. Таким образом, реакционная способность неперделельных метилоламидов позволяет применить их для получения частично содержащих поперечные связи полимеров путем двустадийного процесса, который целесообразно назвать полимеризационно-конденсационным.

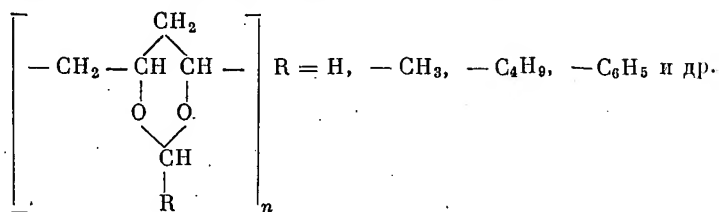
Второе направление исследований было посвящено изучению полимеризации диолефиновых мономеров. Работами Батлера [5], Джонса [6], Марвела [7] и Ван Пешена [8] было установлено, что при полимеризации диолефиновых мономеров, ненасыщенных в положении 1,5 или 1,6 образуются насыщенные линейные полимеры, состоящие из шестичленных циклов, разделенных метиленовыми группами.

Авторами настоящего сообщения было установлено несколько новых случаев полимеризации по циклическому механизму симметричных и несимметричных 1,5 и 1,6 диолефиновых мономеров: дивинилацеталей¹, моноаллиловых эфиров ненасыщенных кислот, винилового эфира кротоновой кислоты. Дивинилацетали были получены отщеплением хлористого водорода от

¹ Получены совместно с Султановым.

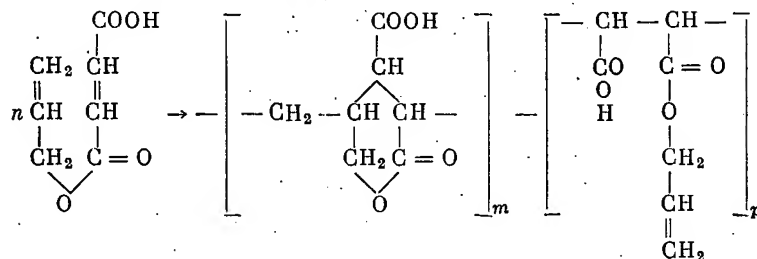
ацеталей β -хлорэтилового спирта. При полимеризации в массе в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, а также при облучении ультрафиолетовым светом были получены линейные, растворимые в органических растворителях поливинилацетали: поливинилформаль, поливинилэтиаль, поливинилбензаль. Полимеры дивинилформалья имели характеристическую вязкость, равную 0,13—0,3, а содержание двойных связей, определенное бромированием, составляло 6—7%. Непредельность поливинилэтиляля соответствовала 6%, $[\eta]$ 0,150.

Полученные полимеры представлены ниже.



Установление возможности полимеризации дивинилацеталей по циклическому механизму позволяет наметить новый путь синтеза ацеталей поливинилового спирта.

При полимеризации в массе в присутствии инициаторов перекисного типа получены с выходом 40—50% линейные, растворимые в диоксане, диметилформамиде и некоторых других органических растворителях полимеры моноаллиловых эфиров малеиновой и цитраконовой кислот¹. Характеристическая вязкость полимера моноаллилового эфира малеиновой кислоты составляла 0,156, молекулярный вес, определенный методом неустановившегося седиментационного равновесия, 15000². Было установлено, что полимер включает около 25% звеньев, содержащих двойные связи аллильного типа. Полимеризация моноаллиловых эфиров малеиновой кислоты может быть представлена следующей схемой:

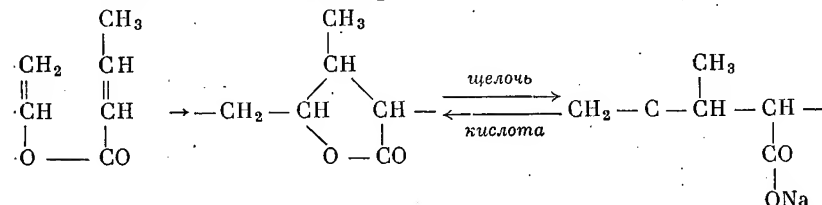


¹ Получены совместно с Плоткиной.

² Определение молекулярного веса проводил Френкель.

Наличие ненасыщенных групп в линейном полимере позволило провести дальнейшую полимеризацию с получением трехмерного полимера, обладающего высокой поверхностной твердостью.

При полимеризации *виниловых эфиров транс-котоновой и коричной кислот* были получены линейные полимеры¹. Характеристическая вязкость одного из образцов поливинилкротоната составляла 0,3. Изучение продуктов омыления показало, что полимер винилкротоната содержал лактонные и эфирные звенья в отношении 1 : 1. Схема превращений, происходящих в щелочной и кислой среде представлена ниже.



У полимера винилкоричного эфира на одно эфирное звено приходилось 2—3 звена, содержащих лактонные циклы.

Л и т е р а т у р а

1. Н. Феуер, Е. Лунсх, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5027, 1953.
2. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, И. К. Улезло. Докл. АН СССР, 112, 645, 1957.
3. И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, А. Л. Лис, А. Г. Елисеева, Ж. общ. химии, 29, 3943, 1959.
4. И. А. Арбузова, С. Н. Ушаков, С. А. Плоткина, В. Н. Ефремова, И. К. Улезло, Ж. общ. химии, 28, 1266, 1958.
5. А. Кrawshaw, G. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5464, 1958.
6. J. Jones, J. Polymer Sci., 35, 15, 1958.
7. C. Marvel, R. Vest. J. Amer. Chem. Soc., 79, 5771, 1957.
8. G. Van Paesschen, R. Janssen, R. Hart, Kurzmitteilungen Symp. Makromol. in Wiesbaden, 2, 1959.

Summary

The present investigation is a two-sided approach to polyfunctional compounds namely:

- 1) polymerization of unsaturated monomers containing reactive groups, in particular, methylol derivatives of unsaturated acids;
- 2) cyclopolymerization of diolefinic monomers, as illustrated by a number of examples.

¹ Получены совместно с Бариновой.

In the first method of attack conditions have been investigated under which soluble, linear polymers are formed. Our studies have thrown light on the mechanism of reactions facilitating the formation of cross links. From a study of the polymerization of methylolacrylamide monomers (in collaboration with L. M. Novichkova) it became possible to direct the reaction towards the formation of soluble, linear polymers. The possibility of further conversions, such as transformation of the linear polymers to three-dimensional ones leads to the polymerization-condensation concept of polymer formation. This is of particular interest, since it provides the basis for predetermined modification of polymer properties (for example, elimination of flow, increase of strength, chemical resistance, etc.). The reactivity of the methylol amide group allows the use of the compounds in question for these purposes, for instance as copolymer with acrylonitrile.

The second method of attack is the cyclic polymerization of symmetrical and unsymmetrical diolefine monomers and of compounds arising in the process of polymerization of 1-6 unsaturated systems. Earlier, Butler, Merville, Jones et al. have pointed out to the formation of linear cyclic polymers in the polymerization of symmetric divinyl and diallyl monomers unsaturated in the 1,5 and 1,6 positions.

The authors of the present work have synthesized a number of acetals of vinyl alcohol and ascertained the conditions for the formation of linear polymers consisting of six-membered cyclic repeating units connected by methylene groups. Polymerization of asymmetric diene monomers was investigated using as examples vinylcrotonate, bulk polymerization of equimolecular quantities of allyl alcohol and maleic anhydride and copolymerization of maleic anhydride with dibenzalacetone. The establishment of the possibility of divinylacetal polymerization according to a cyclic mechanism makes it possible to outline new ways of synthesis of the acetals of polyvinyl alcohol. It has also been found that in the polymerization of the asymmetric diene monomers vinylcrotonate and monoallyl maleate, soluble, linear polymers are formed, of which the properties indicate that cyclization takes place in the course of the reaction.

The work was carried out with the participation of R. R. Kostikov, I. K. Mosevich, S. A. Plotkina and K. Sultanov.

Résumé

Cette étude est consacrée à la recherche des composés polyfonctionnels en deux directions:

1) Polymérisation des monomères insaturés, contenant des

groupes capables à réaction, notamment, les dérivées méthylolamidiques des acides insaturés; 2) Polymérisation cyclique des monomères dioléfiniques sur quelques exemples.

Dans le premier sens on étudiait les conditions de formation des macromolécules linéaires solubles. Nos études ont permis d'établir le chimisme des réactions contribuant à la formation des polymères réticulés. L'étude de la polymérisation des monomères méthylolacrylamidiques (en commun avec L. Novitchcova) a permis de diriger le processus dans le sens de la production des polymères linéaires solubles. La possibilité des transformations ultérieures des polymères linéaires pareils en polymères réticulés mène au développement de la conception des processus de « polymérisation-condensation » au cours desquels se forment les polymères. Cette conception a un intérêt indépendant, car dans ce cas peut avoir lieu une modification dirigée des propriétés du polymère (par exemple, l'élimination de la fluidité, l'élévation de la résistance, résistance chimique etc.). La réactivité du groupe méthylolamidique permet d'appliquer les composés en question dans les buts indiqués, par exemple, sous forme du copolymère avec l'acrylonitrile.

Le deuxième sens de l'étude est consacré à l'étude de polymérisation cyclique des monomères dioléfiniques symétriques et asymétriques et des composés formant au cours de polymérisation les systèmes insaturés 1—6. Auparavant, Buttler, Marvel Jones et d'autres indiquaient à la formation des polymères cycliques linéaires dans la polymérisation des monomères divinyls et diallyliques symétriques qui sont insaturés en positions 1,5 et 1,6.

Les auteurs de ce travail ont synthétisé une série d'acétals d'alcool vinilique et établi les conditions de polymérisation qui aboutissaient à l'obtention des polymères linéaires se composant des cycles de 6 membres répétés. Ces cycles sont liés par des groupes méthyléniques. La polymérisation des monomères asymétriques diéniques a été étudiée sur les exemples de crotonate de vinyl, de polymérisation en masse des quantités équimoléculaires d'alcool allylique et d'anhydride maléique et de copolymérisation d'anhydride maléique et dibenzalacétone. L'établissement de la possibilité de polymérisation des divinylacétals selon le mécanisme cyclique permet de tracer une nouvelle voie de synthèse des acétals de l'alcool polyvinyle. On a également établi qu'au cours de la polymérisation des monomères asymétriques diéniques de crotonate de vinyl et d'ester mono-allylique d'acide maléique on obtenait les polymères linéaires solubles dont les propriétés indiquaient que la cyclisation avait lieu.

Au travail ont pris part R. Costicov, J. Mocévitch, S. Plotkine, et K. Soultanov.

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛКАРБАЗОЛА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА
БУТИЛЛИТИЯ И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА**

*О. Ф. Соломон, М. Димоние, К. Амброж,
М. Томеску*
(Румыния)

Стереоспецифическая полимеризация виниловых соединений с заместителями, содержащими циклы большого объема, представляет большой интерес в связи с выяснением влияния как пространственных препятствий, так и полярных или неполярных заместителей на механизм полимеризации этого типа.

До настоящего времени в литературе описаны только исследования, выполненные с моно- и полициклическими ароматическими виниловыми соединениями, в частности с замещенным в ядре стиролом [1, 2]. Кривые, приведенные на рис. 1, показывают типичное развитие полимеризации винилкарбазола (номер с полярным заместителем, уменьшающий плотность электронов у двойной связи) в растворителе лигроине; в качестве катализатора использованы бутиллитий и четыреххлористый титан в различных соотношениях. Как видно из рисунка, активность катализатора растет почти критически для соотношения в пределах 1,5—3 и уменьшается, когда соотношение увеличивается выше этих значений. Соотношение литий: титан < 1 ведет к старению катализатора во время полимеризации. Старение проявляется в резком повышении степени превращения в течение короткого промежутка времени, по прошествии которого, степень превращения постоянна, но ниже значения, полученного для других соотношений.

Из рис. 2 видно, что очень большие скорости полимеризации быстро уменьшаются, стремясь к нулю.

Стереоспецифичность полученного в этих условиях поливинилкарбазола изменяется в зависимости от соотношения литий: титан и является предельно высокой при соотношении литий: титан = 1,5—1,7.

Из рис. 3 явствует, что для соотношения литий: титан = 1,5—1,7 стереоспецифичность составляет 80%, но мы получили

с этой же каталитической системой еще более высокую степень стереоспецифичности.

Как видно из рис. 4, стереоспецифичная активность системы бутиллитий + четыреххлористый титан не изменяется

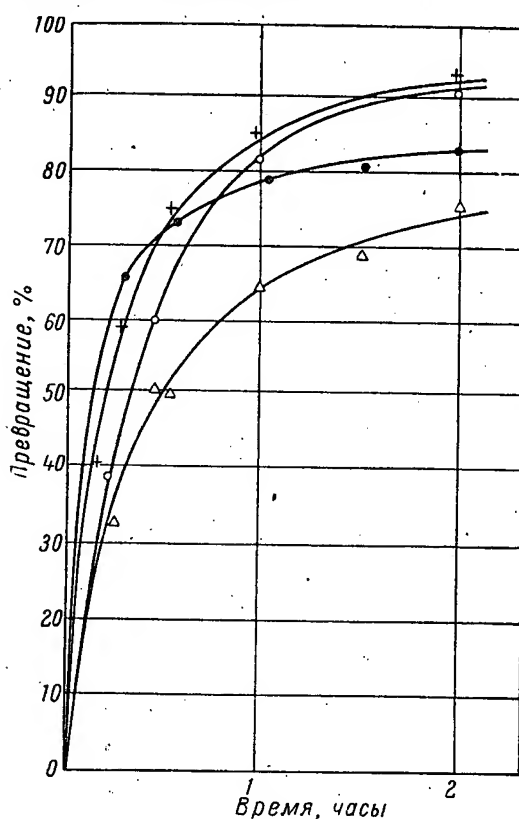


Рис. 1. Кинетика полимеризации винилкарбазола в растворе в лигроине при различных соотношениях литий : титан и температуре 30°. Концентрация мономера 0,155 моль/л; молярное соотношение TiCl_4 : мономер = 0,098.

● — литий: титан = 0,75; × — литий: титан = 1,5; ○ — литий : титан = 3;
△ — литий : титан = 6.

существенно в зависимости от времени при полимеризации винилкарбазола. Этот факт является весьма интересным, если учесть, что только вначале процесса наблюдается более резкое изменение активности.

С точки зрения кинетики, интересно отметить, что на полимеризацию винилкарбазола с катализаторами типа бутиллития и четыреххлористого титана влияет время подачи мономера

в реакционное пространство над каталитическим комплексом (рис. 5). После добавления мономера степень превращения приобретает постоянное значение.

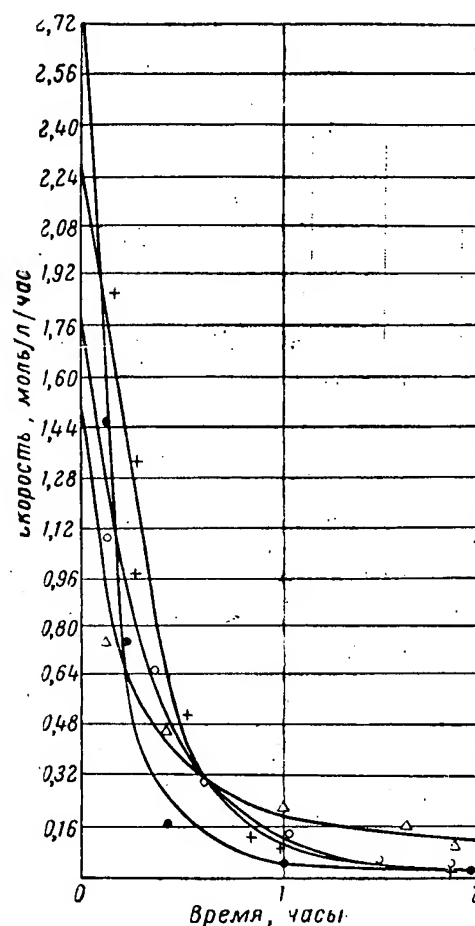


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от времени при полимеризации винилкарбазола в присутствии бутиллития и TiCl_4 в растворе в лигроине при 30° . Концентрация мономера $0,155 \text{ моль/л}$; молярное соотношение TiCl_4 : мономер = $0,098$.

● — литий : титан = $0,75$; + — литий : титан = $1,5$; ○ — литий : титан = 3 ; △ — литий : титан = 6 .

Это явление, по нашему мнению — следствие того, что мономер винилкарбазола может реагировать с одним из составляющих катализатора, например, с четыреххлористым титаном или

с бутиллитием, перед образованием каталитического комплекса, с которым мономер реагировал бы с большой скоростью. В этом случае, кроме определенной, основной реакции мономера с каталитическим комплексом могут происходить и простая карбокатионная реакция мономера с четыреххлористым титаном (установленная нами при полимеризации винилкарбазола

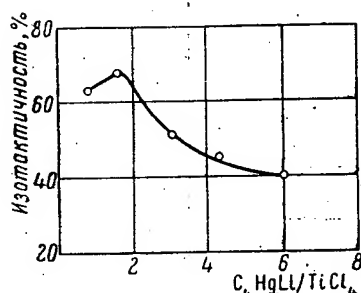


Рис. 3. [Стереоспецифичная активность катализатора бутиллитий + четыреххлористый титан при полимеризации винилкарбазола в растворе в лигроине при 30°.

Концентрация мономера 0,155 моль/л; молярное соотношение $TiCl_4$: мономер = 0,098. Продолжительность полимеризации 30 мин.

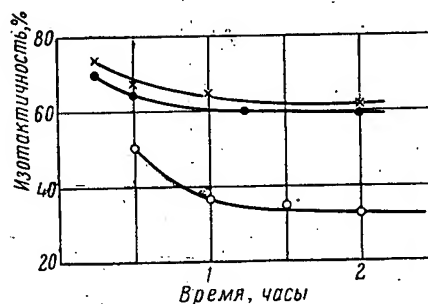


Рис. 4. Изменение доли изотактической фракции в зависимости от продолжительности реакции при полимеризации винилкарбазола с бутиллитием + $TiCl_4$ в растворе в лигроине при 30°.

Концентрация мономера 0,155 моль/л; молярное соотношение $TiCl_4$: мономер = 0,098: ● — литий : титан = 0,75; x — литий : титан = 1,5; ○ — литий : титан = 3

только с четыреххлористым титаном) и карбоанионная реакция мономера с бутиллитием (установленная нами при полимеризации винилкарбазола только с бутиллитием). Это показывает, что активный катализатор мгновенно не образуется.

Как можно было ожидать, влияние большего объема молекулы мономера должно было бы привести к пространственным препятствиям, которые влияли бы с одной стороны на скорость и степень превращения, а с другой — на возможность кристаллизации; следовательно, при полимеризации винилкарбазола не должны были бы получаться с большим выходом стереорегулярные полимеры при высокой степени превращения, как указал Натта для случая ароматических виниловых мономеров [1, 2].

Из наших кинетических исследований следует, что в случае виниловых мономеров с гетероциклическими заместителями большого объема пространственные факторы не проявлялись таким образом, чтобы скорости реакции не были сравнимыми со скоростями, отмеченными для виниловых алифатических мономеров. С другой стороны, факт получения поливинилкар-

базола со стереорегулярностью больше 80%, а также отчетливое кристаллическое строение, установленное рентгеноструктурным анализом, указывают на отсутствие пространственных препятствий. Отсутствие пространственных препятствий доказано и получением поливинилкарбазола с отчетливой сферолитовой структурой, что было обнаружено оптическим исследованием в поляризованном свете.

Получение в процессе полимеризации винилкарбазола (мономера с полярным заместителем, привлекающим электроны, — что уменьшает плотность электронов у двойной связи) более

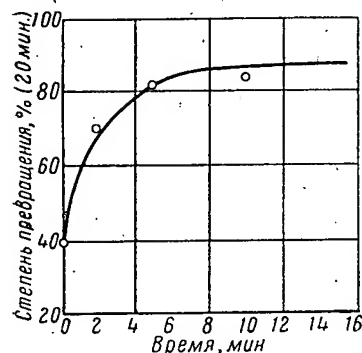


Рис. 5. Влияние времени подачи мономера в реакционное пространство над каталитической смесью бутиллития + TiCl_4 на степень превращения при полимеризации винилкарбазола в растворе в лигроине при 30° .

Концентрация мономера 0,11 моль/л; молярное соотношение TiCl_4 : мономер = 0,098. \circ — литий : титан = 1,5.

чем 90%-ной степени превращения доказывает, что в механизме процесса полимеризации винилкарбазола бутиллитием и четыреххлористым титаном не возникают эффекты, установленные в случае полимеризации винилароматических соединений с нуклеофильными заместителями.

Это показывает, что при использовании при полимеризации винилкарбазола бутиллитием и четыреххлористым титаном в качестве полярного растворителя винилацетата этот растворитель не влияет на стереоспецифичность процесса. Данный факт установлен нами и при применении в качестве катализатора системы диэтилхлор-алюминий + четыреххлористый титан, а в качестве растворителя — винилацетата [3].

Как показал Ушаков [4; 5], винилацетат и винилкарбазол образуют сополимер при радикальном иницировании. В этом случае константы сополимеризации следующие: $r_1 = 0,126$; $r_2 = 2,680$; $r_1 r_2 = 0,338$ при 65° .

Наши опыты сополимеризации винилацетата с винилкарбазолом, проведенные в присутствии бутиллития и четыреххлористого титана при 65° , даже в тех случаях, в которых, по мнению Ушакова, нужно было бы получить сополимер с высоким процентным содержанием винилацетата, — не привели

Т а б л и ц а 1

Сополимеризация винилкарбазола (M_2) со сложными
виниловыми эфирами (M_1) в присутствии 0,5 % перекиси
бензонла [4].

Система	Молярное соотноше- ние M_1^*/M_2^*	Темпера- тура поли- мериза- ции, °C	Выход со- полимера, %	Состав сополи- мера, мол. %	
				M_1^1	M_2^1
Винилацетат + + винилкарба- зол	10	65	0,96	63	37
	8	100	4,17	62,3	37,7

к получению сополимера. Мы получили во всех случаях только изотактический поливинилкарбазол.

Из полученных нами результатов при полимеризации винилкарбазола бутиллитием и четыреххлористым титаном в растворе в винилацетате следует, что механизм реакции не является радикальным, так как при добавлении в этих условиях некоторого количества перекисного инициатора мы получили бы сополимер, описанный Ушаковым.

С точки зрения природы катализатора, вероятны две возможности:

1. Катализатор является стехиометрическим соединением, образовавшимся при определенных соотношениях бутиллитий : четыреххлористый титан. Высшую стереоспецифичность катализатора для определенного соотношения можно объяснить присутствием в реакционной среде максимального количества этого комплекса. Низкую стереоспецифичность, полученную для других соотношений, кроме оптимального, можно было бы объяснить тем, что кроме основного взаимодействия существуют и параллельные, простые карбокатионные взаимодействия, происходящие при избытке четыреххлористого титана или карбоанионные взаимодействия, происходящие при избытке бутиллития и ведущие к образованию некристаллических полимеров.

2. Вторая возможность состоит в образовании каталитического комплекса, каталитические свойства, кинетические характеристики и стереоспецифичность которого зависят от его состава. Это кажется нам справедливым, так как первая гипотеза не объясняет основного факта, а именно того, что в случае полимеризации при соотношении литий : титан больше оптимального, при постоянном соотношении титан : мономер : раство-

Таблица 2

Сополимеризация винилкарбазола с винилацетатом (концентрация четыреххлористого титана 0,019 моль/л)

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	M_1^0/M_2^0	Растворитель	Молярное соотношение литий/титан	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, час	Степень превращения, %	Состав сополимера, %	Микроструктура полимера ¹	Точка плавления, °C	$[\eta]$ ²
Винилкарбазол Винилацетат . .	$\frac{0,20}{2}$	10	бензол	6	64	4	90	$\frac{100}{0}$	кристаллический 73%	320	2,25
Винилкарбазол Винилацетат . .	$\frac{0,31}{2}$	7	бензол	3	64	4	94	$\frac{100}{0}$	кристаллический 52%	> 320	не растворяется
Винилкарбазол Винилацетат . .	$\frac{0,30}{2}$	7	бензол	1,5	64	4	93	$\frac{100}{0}$	кристаллический 50%	> 320	не растворяется
Винилкарбазол Винилацетат . .	$\frac{0,2}{10,6}$	53	винилацетат	1,5	25	2	85	$\frac{100}{0}$	кристаллический 93%	320	не растворяется
Винилкарбазол Винилацетат . .	$\frac{0,2}{10,6}$	53	винилацетат	0,75	25	2	93	$\frac{100}{0}$	кристаллический 93%	> 320	не растворяется

¹ Кристаллическая структура была установлена рентгеноструктурным анализом, а сферолитовая структура была определена исследованием в поляризационном микроскопе. При фракционировании с четыреххлористым углеродом при кипении и на холоду были получены три фракции.

² Температура плавления была определена оптическим методом, отсутствие кристалличности — в поле поляризационного микроскопа при нагревании со скоростью 1 — 2° С/мин.

³ Характеристическая вязкость была измерена в четыреххлористом углероде при 70 ± 0,2° (1 г/100 мл).

ритель, скорость полимеризации должна была бы расти или ни в коем случае не уменьшаться с увеличением соотношения литий : титан.

В этом случае общая скорость реакции должна быть равной сумме двух скоростей, а именно, скорости, обусловленной бутиллитием, присутствующим в избытке. Этого факта не наблюдалось, как показывает рис. 1.

Мы установили, что в случае больших стереоспецифичностей и скорости реакции являются большими.

Как кинетическая активность, так и поведение мономера в процессе полимеризации и сополимеризации в полярных и неполярных растворителях показывают, что механизм этого процесса полимеризации еще не вполне выяснен, хотя большое число кинетических данных является основой для предположения, что самым подходящим для объяснения полученных результатов при полимеризации в неполярных растворителях, является анионный координационный механизм, предложенный Натта.

Л и т е р а т у р а

1. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Markomolek. Chem.*, 28, 253, 1958.
2. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Makromolek. Chem.*, 30, 238, 1959.
3. O. F. Solomon, M. Dimonie, *Cerere de patent RPR*, 11. XII. 59.
4. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1956, 83.
5. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1956, 226.

S y m m a r y

The polymerization of large ring vinyl compounds is of considerable interest in the interpretation of the mechanism of action of complex organometallic catalysts.

Numerous vinyl compounds have been investigated up to now but no study has been made of compounds containing large rings.

Studies on the isotactic polymerization of vinylcarbazol have brought to light very important facts permitting of a number of inferences as to the mechanism of isotactic polymerization.

Despite the large molecular volume of vinylcarbazol and the steric hinderances that should be expected due to this a study of the polymerization kinetics has revealed reaction rates

similar to those observed in the polymerization of other monomers.

The study of the polymerization of vinylcarbazol and of other monomers showed that the butyllithium + titanium chloridé catalyst belongs to the organometallic complex type that act either by a stepwise or ionic mechanism.

The specific features of complex organometallic catalysts in the polymerization of vinylcarbazol are evidently associated with preliminary activation of the active centers during which activation of the monomer also takes place.

The formation of polymers with an isotactic microstructure is due to one of the possible mechanisms of the catalysis, namely, to non-stepwise action.

In the polymerization of vinylcarbazol in the presence of organolithium compounds and titanium tetrachloridé the microstructure of the resultant polymer and the rate of polymerization depend upon the formation of other than primary complex compounds.

The microstructure of isotactic polyvinylcarbazol has a particular shape of spherulites, depending upon the nature of the catalyst.

Résumé

La polymérisation des vinyles à grands cycles présente un grand intérêt à l'occasion de l'explication du mécanisme d'action des catalyseurs organométalliques complexes.

Parmi de nombreux composés vinyliques étudiés jusqu'à présent du point de vue cinétique les composés à grands cycles n'ont pas été encore examinés.

L'étude de la cinétique de polymérisation isotactique de vinylcarbasol ont révélé des faits particulièrement intéressants qui ont permis de faire quelques conclusions à propos le mécanisme isotactique de polymérisation. Malgré que le vinylcarbasol ait un grand volume moléculaire et il faille s'attendre à l'existence des encombrements au cours de sa polymérisation l'étude de la cinétique de polymérisation a montré de telles vitesses de réaction qui sont observées à la polymérisation d'autres monomères.

En se basant sur l'étude de polymérisation de vinylcarbazol et d'autres monomères on a montré que le catalyseur, butyllithium — tétrachlorure de titane, se rapporte à la classe de catalyseurs du type des complexes organométalliques qui peuvent agir soit selon le type du mécanisme graduel soit selon le type des ions.

Des propriétés particulières des catalyseurs organométalliques complexes à la polymérisation de vinylcarbazol sont évidemment liées à une activation préliminaire des centres actifs au cours de laquelle se produise aussi l'activation de monomère.

La formation des polymères ayant une microstructure isotactique est conditionnée par une des possibilités d'action du catalyseur, à savoir, par le caractère non-graduel d'action.

Si polymériser le vinylcarbazol avec des organo-lithiens et le tétrachlorure de titane la microstructure du polymère obtenu et la vitesse de réaction de polymérisation dépendent aussi de la formation de plusieurs autres composés complexes outre les primaires.

La microstructure du polyvinylcarbazol isotactique a une forme spécifique des sphérolithes suivant la nature de catalyseur.

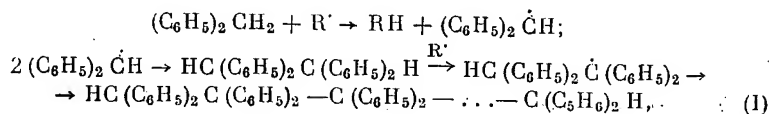
О ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ ТИПОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИРЕКОМБИНАЦИИ

В. В. Горшак, С. Л. Сосин, В. И. Алексеева
(СССР)

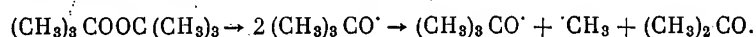
В предыдущих исследованиях по изучению реакции полирекомбинации было показано [1, 2], что при обработке перекисями таких соединений, как *n*-диизопропилбензол, диизопропилферроцен, *n*-дихлорбензол, *n*-ксилилендихлорид и ряда других, образуются линейные полимеры, и наряду с ними получают в значительном количестве, особенно в случае *n*-диизопропилбензола, полимеры со сшитой трехмерной структурой. В ходе дальнейших исследований мы изучили поведение в реакции полирекомбинации таких соединений, как дифенилметан и некоторые его производные, метиловый эфир фенилуксусной кислоты, бензилбензоат, из которых ранее при обработке перекисями были получены только димеры [3, 10]. При обработке этих соединений и ряда других перекисью трет. бутила по описанной нами методике [2] при соотношении 1, 2 и более молей перекиси на моль исходного соединения при 200° нами были получены линейные полимеры, без сколько-нибудь заметных количеств трехмерных структур. Так, из дифенилметана получен линейный полимер в виде желтоватого порошка с т. пл. 205—220°, растворимый в бензоле. Молекулярный вес этого полимера изменяется в пределах 10 000—900 000, в зависимости от молярного соотношения перекись : углеводород. Зависимость молекулярного веса этого полимера от вязкости хорошо выражается формулой

$$[\eta] = 2,18 \cdot 10^{-3} M^{0,328}$$

Образование полимера может быть представлено следующей схемой:



где R^\cdot — трет. бутоксильные и метильные радикалы, образующиеся при распаде перекиси [7, 8]:



Таким образом, этот полимер может рассматриваться, как полидифенилметилена (I), ранее неизвестный, так как его не удавалось получить например из тетрафенилэтилена в описанных ранее мягких условиях полимеризации [4].

По аналогии с гексафенилэтаном и высшими полностью арилированными парафинами [5] можно было ожидать, что полимер приведенного строения будет неустойчивым и склонным к самопроизвольной диссоциации. В действительности этот полимер не обнаруживает признаков распада на свободные радикалы в присутствии дифенилпикрилгидразина, а также проявляет значительную устойчивость к действию таких окислителей, как азотная кислота и хромовая смесь. Вполне вероятно, что устойчивость полимера находится в связи с тем фактом, что первый продукт реакции полирекомбинации (димер) тетрафенилэтан является, в отличие от гексафенилэтана, вполне устойчивым соединением [5]. Диссоциация тетрафенилэтана и его высокомолекулярных аналогов не стимулируется образованием устойчивых трифенилметильных радикалов, как это имеет место в случае гексафенилэтана и высших полностью арилированных алканов. Другое объяснение устойчивости полимера связано: а) с допущением перегруппировки бензольных колец аналогичной перегруппировке Гомберга [11] в процессе реакции, что приводит к структуре поли- α, α, α -трифенилксилилена (II), устойчивость которой обусловлена наличием фениленовых групп, связанных в основной цепи в положении 1,4; б) с допущением перегруппировки, аналогичной наблюдавшейся Циглером для 1,2-диметилтетрафенилэтана [12]. В приложении к нашему случаю эта схема могла бы привести к образованию несимметричного дифенилэтилена и последующей его полимеризации с образованием полидифенилэтилена (III).

Состав элементарного звена в структурах I и II одинаков: $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}]$ (% C 93,93; % H 6,07); в структуре III состав звена $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (% C 93,28; % H 6,72). Фактически найдено %: C 93,41; H 6,96. Продукты окисления структур I и III должны быть одинаковы. Для решения вопроса о том, какое строение следует приписать полученному полимеру, сравнивали ИК-спектры полимеров, полученных в тех же условиях из различных исходных соединений, а именно из дифенилметана, тетрафенилэтана, тетрафенилэтилена и 1,1-дифенилэтилена. При таком сопоставлении сразу же отпала структура II, так как в ИК-спектре полидифенилметилена отсутствует максимум поглощения в области $833-840 \text{ см}^{-1}$, характерный для бензольного кольца, за-

мещенного в положении 1,4. С другой стороны ИК-спектры полимеров, полученных из дифенилметана и тетрафенилэтана, имеют совпадающие максимумы поглощения в области 701 см^{-1} и 747 см^{-1} , характерные для монозамещенного бензола [6], но не имеют максимума в области 760 см^{-1} , отчетливо проявляющегося в спектре полимера из 1,1-дифенилэтилена. Этот

максимум характерен для конфигурации $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$, включающей метиленовую группу и встречающейся в полимерах из дибензила, стирола и 1,1-дифенилэтилена. Таким образом, полученному из дифенилметана полимеру на основании данных инфракрасных спектров следует приписать структуру полидифенилметилена (I).

Из представленной на рис. 1 зависимости выхода продукта реакции от молярного соотношения перекиси: углеводород видно, что первый моль перекиси расходуется почти исключительно на превращение всего дифенилметана в димер (тетрафенилэтан), выход которого составляет 90% (кривая 2). В ходе реакции тетрафенилэтан не превращается полностью в полимерные продукты; выход его, снизившись до 50% (при молярном отношении перекиси: углеводород 2:1), остается постоянным при дальнейшем прибавлении перекиси, так же как и выход полимера, достигающий при этом же соотношении 50% (кривая 3). Такая стабилизация выхода полимера и димера находится, по-видимому, в связи с изменением вязкости среды, которая в конце реакции представляет собой не раствор, а вязкий расплав. Повышение вязкости среды затрудняет выход радикалов из клетки [13].

Из рис. 2 видно, что прибавление перекиси сверх двух молей на моль дифенилметана приводит к резкому росту молекулярного веса полимера по кривой, асимптотически приближающейся к оси ординат, и достигающего максимального значения равного 900 000 (определено методом светорассеяния) (кривая 2). На рис. 2 кривая 1 представляет собой теоретическую кривую изменения молекулярного веса полимера в зависимости от молярного соотношения перекиси: углеводород. Эта кривая построена, исходя из допущения, что рост цепи происходит путем удвоения, т. е. из димера образуется тетрамер, из тетрамера — октамер и т. д.

При таком допущении число молей свободных радикалов, необходимое для превращения 1 моля углеводорода в полимер с бесконечно большим молекулярным весом, может быть представлено в виде

$$N_R = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots + \left(\frac{1}{2}\right)^k,$$

где k — натуральный ряд чисел (0, 1, 2...), т. е. в виде суммы геометрической прогрессии с первым числом $a = 1$ и знаменателем $q = \frac{1}{2}$.

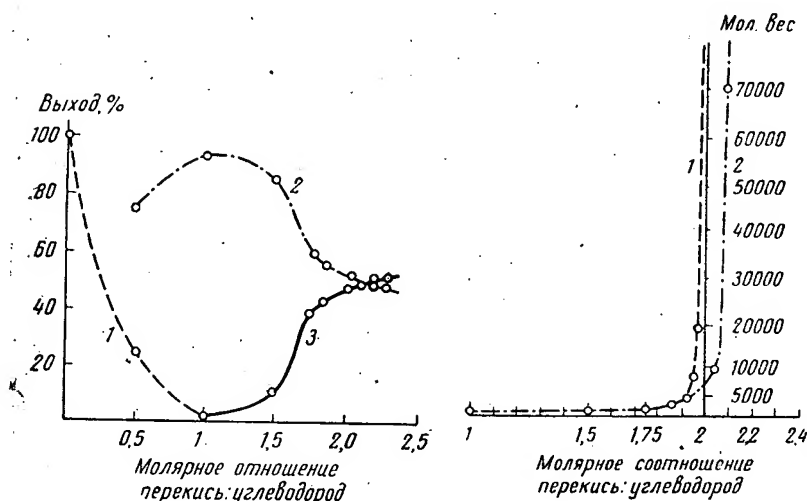


Рис. 1. Зависимость выхода димера и полимера от молярного соотношения перекись: углеводород

1 — содержание исходного углеводорода; 2 — выход димера; 3 — выход полимера

Рис. 2. Зависимость мол. веса полимера от молярного соотношения перекись: углеводород

1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая

С другой стороны, согласно принятому допущению, коэффициент полимеризации $n = 2^{k+1}$. Отсюда получаем следующую зависимость между числом молей свободных радикалов и коэффициентом n :

$$N_R = 2 - \frac{2}{n}$$

Из рис. 2 видно, что экспериментально наблюдаемая кривая 2 имеет точно такой же характер, что и теоретическая кривая 1 и довольно близко с ней совпадает, что подтверждает сделанное допущение о характере роста цепи.

Из этого следует далее, что перекись трет. бутила в условиях эксперимента разлагается таким образом, что из одного моля перекиси вместо двух молей активных по отношению к растворителю радикалов [8, 9] образуется 1 моль таких радикалов и соответственно этому максимум молекулярного веса достигается при расходе перекиси, близком к двум молям на моль углеводорода. Это может быть объяснено тем, что половина перво-

начально возникших свободных радикалов расходуется в данных условиях не на отрыв атомов водорода от растворителя, а на побочные реакции. В газообразных продуктах методом газовой хроматографии мы обнаружили метан в количестве 50% от теоретического. Соответствующая потеря метильных радикалов может быть связана частично с тем, что помимо распада бутоксильных радикалов на метильные радикалы и ацетон имеет место реакция этих радикалов между собой с образованием метил-трет. бутилового эфира и ацетона [14].

Аналогичным образом линейные, растворимые в бензоле, полимеры с большим молекулярным весом были получены нами из метилового эфира фенилуксусной кислоты, бензилового эфира бензойной кислоты и других соединений, показанных в табл. 1.

В противоположность описанным линейным полимерам, при введении в реакцию вместо дифенилметана дуrolа, дитолилметана и других соединений, показанных в табл. 2, наряду с линейными полимерами, образуются в значительном количестве нерастворимые полимеры, имеющие, по-видимому, шпигульную структуру за счет метильных групп. Интересно отметить, что при помощи реакции полирекомбинации можно получать линейные полимеры с ароматическими циклами не только в боковой, но и в основной цепи. Так, например, при обработке смеси дифенилметана (0,1 моля) и *n*-диизопропилбензола (0,1 моля) 2,5 молями перекиси образуется исключительно линейный сополимер, в то время как один *n*-диизопропилбензол превращается в этих условиях почти нацело в трехмерный продукт [2]. В тех же условиях из 2,5-дихлор-*n*-ксилола получается хлорированный аналог поли-*n*-ксилилена, полностью растворимый в бензоле. По-видимому, атомы хлора в *o*-положении к метильным группам экранируют их и затрудняют сшивку линейных цепей по этим группам.

Из приведенных данных следует, что реакция полирекомбинации приводит к получению линейных полимеров с большим молекулярным весом, если в исходных соединениях отсутствуют группы, способные служить точками разветвления полимерной цепи.

Если в обоих бензольных ядрах дифенилметана имеются электроноакцепторные карбометоксильные группы (диметиловый эфир *n,n*-дифенилметандикарбоновой кислоты), то реакция полирекомбинации, в отличие от дифенилметана, ограничивается лишь стадией образования димера, что наряду с другими факторами может быть связано с большей трудностью отрыва α -водородных атомов при наличии в ядре электроноакцепторных заместителей [8]. Димер указанного строения был выделен с выходом 75,6%.

Таблица 1

Соединения, дающие при реакции полирекомбинации полимеры только линейного строения


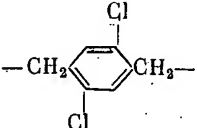
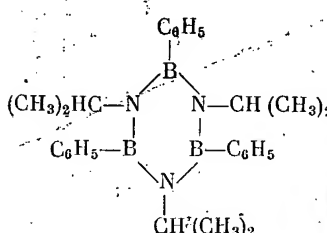
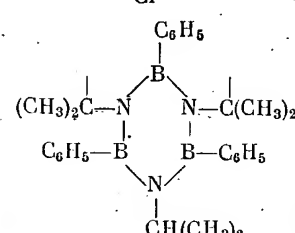
Исходное соединение	Молярное соотношение перекись: исходное соединение	Строение полученного линейного полимера	Мол. вес	Т. пл., °C	Выход, % от исходного соединения
$C_6H_5CH_2C_6H_5$	2,3 : 1	$-C(C_6H_5)_2-$	900 000	205—220	52
$C_6H_5CH_2COOCH_3$	2,5 : 1	$-(C_6H_5)C(COOCH_3)-$	14 000	160—170	48
$C_6H_5CH_2COCH_3$	1,88 : 1	$-(C_6H_5)C(COCH_3)-$	30 000	210—220	36
$C_6H_5CH_2OOC C_6H_5$	2,7 : 1	$-(C_6H_5)C(OOCC_6H_5)-$	430 000	185—200	55
$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	3,0 : 1	$-(C_6H_5)C(CH_2C_6H_5)-$	5000	170—185	70
$C_6H_5CH_2C_6H_5$ $(CH_3)_2CHC_6H_4CH(CH_3)_2$ }	2,5 : 1	$-C(C_6H_5)_2-C(CH_3)_2-$ 	12 000	146—160	55
$C_6H_2(CH_3)_2Cl_2$	2,0 : 1		5000	150—165	65
	2,0 : 1		Тример	~200	49

Таблица 2

Соединения, дающие при реакции полирекомбинации преимущественно нерастворимые полимеры с трехмерной структурой

Исходные соединения	Молярное соотношение перекись : исходное соединение	Выход полимера, %		Растворимый полимер		Нерастворимый полимер
		растворимого	нерастворимого	мол. вес	т. пл., °C	температура разложения, °C
$(\text{CH}_3)_2\text{HC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2 : 1	20	40	10 000	200—240	320
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,75 : 1	12	20	Димер	230	300
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2 : 1	15	40	2500	150—180	240
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$	2,3 : 1	44	23	1700	170—195	190—260
	1,16 : 1	15	61,5	2 000	98—107	~90
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2 : 1	20	2	8 200	155—180	>300
	1 : 1	2,5	7,5	1 000	~300	—

10*
147

Л и т е р а т у р а

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Докл. АН СССР, 121, 299, 1958.
2. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолекул. соед., 1, 938, 1959.
3. H. McVay, O. Tuckey, A. Milligan, J. Org. Chem., 19, 1003, 1954.
4. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1950, стр. 183.
5. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИЛ, Москва, 1955, стр. 139.
6. Вест. Применение спектроскопии в химии, ИЛ, Москва, 1959, стр. 316.
7. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 70, 88, 1336, 1948.
8. K. N. Johnston, G. H. Williams, Chem. and Industry, 1958, № 11, 328.
9. A. Williams, E. A. Oberright, Z. W. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1190, 1956.
10. F. Rust, F. Seubold, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3258, 1948.
11. M. Gomberg, Ber., 36, 376, 1903.
12. K. Ziegler, Liebigs Ann., 551, 187, 1942.
13. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Милловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
14. Ю. А. Александрова, Хуан Юй-ли, В. И. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 123, 1029, 1958.

Summary

In an extension of the previously reported studies of the use of the polyrecombination reaction to synthesize high molecular compounds it has been shown for the first time that in this way linear polymers were formed without any significant amount of three-dimensional structures.

Such polymers may be synthesized, in particular, by compounds containing a methylene group in the α -position to the benzene ring, carboalkoxy or carbophenoxy groups.

On treating diphenylmethane with *tert.*-butyl peroxide a linear polymer of molecular weight 10 000 to 900 000 (depending upon the quantity of peroxide) was obtained; linear polymers in the form of benzene-soluble powders were also formed from benzyl benzoate (mol. weight ca. 400 000), methyl phenylacetate etc. The composition and structure of the polymers obtained have been confirmed by data on the elementary analysis and IR spectra.

The relation between the molecular weight of the polymer and the amount of peroxide consumed in its formation has been established.

It has been found that if groups are present in the initial products capable of serving as branching centers of the polymer chain (e. g. methylgroups in ditolylmethane) alongside the linear, three-dimensional products are formed.

Résumé

Pour le développement des études publiées, concernant l'utilisation de réaction de polyrecombinaison pour la synthèse des composés macromoléculaires on a montré pour la première fois qu'à l'aide de cette réaction peuvent être obtenus des polymères linéaires sans formation quelque peu essentielle des structures tridimensionnelles.

Pour obtenir ces polymères conviennent, notamment, les composés contenant les groupes méthylénique en α -position envers le noyau de benzène, les groupes carbalcoxylique ou carbophénoxylique.

En traitant le diphenylméthane par peroxyde de butyl-ter on a obtenu un polymère linéaire à poids moléculaire de 10 000 à 900 000 (suivant la quantité de peroxyde). Des polymères linéaires sous forme des poudres solubles en benzène ont été aussi obtenus à partir du benzoate de benzyl (P. M. 400000 environ), de l'ester méthylique d'acide phénylacétique et d'autres composés. La composition et la structure des polymères obtenus ont été confirmées par les données d'analyse élémentaire et des spectres I. R.

On a établi la dépendance du poids moléculaire de polymère de la quantité de peroxyde dépensé à sa formation.

On constate qu'en présence dans les composés initiaux des groupes du type indiqué pouvant servir des points de ramification de chaîne polymérique (par. ex. des groupes méthyliques au sein du ditolylméthane) à côté des polymères linéaires se forment des produits tridimensionnels.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИСАХАРИДОВ

Ф. Михеель

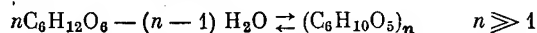
(Федеративная Республика Германии)

Химический синтез полисахаридов можно осуществить по реакции $n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - (n - 1)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ($n \gg 1$) при условии удаления образующейся воды. Пригодным индифферентным растворителем для сахаров в этой реакции является диметилсульфоксид. В присутствии эквивалентного количества H^+ -ионов равновесие в вышеуказанной реакции, как уже сообщалось ранее, достигается при комнатной температуре. Катализатором в этом случае служат ионы $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{OH}$.

Выходы полисахаридов определяются положением равновесия, но при удалении образующейся воды (напр., азеотропной отгонкой при комнатной температуре) выход полисахаридов можно увеличить. При использовании этого метода были синтезированы из α -глюкозы и α -галактозы мальтоза и целлобиоза. Молекулярные веса полученных полисахаридов были определены при помощи ультрацентрифуги. В результате метилирования синтезированных полисахаридов и последующего гидролиза метиловых эфиров были получены метилированные производные α -глюкозы. Изучение структуры этих производных позволило составить представление о структуре полисахаридов. Эти данные были подтверждены при изучении процесса разложения полисахаридов при действии водной кислоты. Изолированные полисахариды имели сильно разветвленную структуру; на основании данных по удельному вращению преобладают α -стереоизомерные формы.

Symmary

The chemical synthesis of polysaccharides may be accomplished according to the reaction



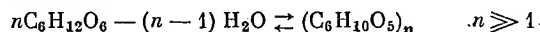
provided the resulting water be removed. A suitable indifferent solvent for the sugars in this reaction is dimethylsulfoxide. In

the presence of an equivalent amount of H^+ ions reaction equilibrium may be achieved at room temperature. As catalysts serve $(CH_3)_2S^+OH$ ions.

The polysaccharide yield is determined by the equilibrium position, but on removing the water formed (for example by azeotropic distillation) the polysaccharide yield may be increased. Using this method the synthesis has been carried out of maltose and cellobiose from *d*-glucose and *d*-galactose. The molecular weights of the resultant polysaccharides have been determined with the aid of an ultracentrifuge. By methylation of the synthesized polysaccharides and subsequent hydrolysis of the methylesters methylated glucose derivatives have been obtained. A study of the structure of these derivatives made it possible to obtain an idea of the structure of the polysaccharides. The data were confirmed by results of studies on the degradation of the polysaccharides by periodic acid. The isolated polysaccharides had a highly branched structure. Specific rotation data revealed the predominance of the *d*-isomers.

Résumé

La synthèse chimique des polysaccharides peut être réalisée suivant la réaction:



à condition que l'eau formée soit éliminée. C'est le diméthylsulfoxyde qui convient comme solvant indifférent pour les sucres dans cette réaction. Comme on avait annoncé l'équilibre dans la réaction ci-dessus indiquée en présence de nombre équivalent d' H^+ -ions est obtenu à température ambiante. Ce sont les ions $(CH_3)_2S^+OH$ qui servent de catalyseur dans ce cas.

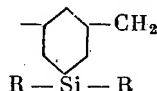
Les rendements en polysaccharides sont déterminés par l'état d'équilibre mais moyennant l'élimination d'eau formée (par exemple par la distillation azéotropique à température ambiante) on peut les augmenter. En employant cette méthode on a synthétisé la maltose et cellobiose à partir de *d*-glucose et *d*-galactose. Les poids moléculaires des polysaccharides obtenus ont été obtenus à l'aide d'ultracentrifugeuse. Par suite de méthylation des polysaccharides synthétisés et d'hydrolyse des éthers méthyliques ont été produits les dérivés méthylés de *d*-glucose. L'examen de la structure de ces dérivés a permis de comprendre la structure des polysaccharides. Ces données ont été confirmées durant l'étude du processus de décomposition des polysaccharides sous l'action d'acide periodique. Les polysaccharides isolés avaient des structures fortement ramifiées, dans lesquelles suivant les données sur la rotation spécifique prédominent les formes α -stéréoisomères.

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА КОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$

*Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев,
С. Г. Дургарьян*
(СССР)

Алкенилсиланы представляют большой интерес как исходные соединения для получения полимерных кремнийорганических продуктов.

Нами впервые была показана принципиальная возможность полимеризации непредельных кремнийорганических соединений с использованием комплексных металлоорганических катализаторов [1]. Несколько позже Натта с сотрудниками [2] описал процессы полимеризации и свойства некоторых полимеров алкенилсиланов, в которых атом кремния связан с одной алкенильной и тремя метильными группами или с тремя атомами водорода. Полимеризацию проводили на анионных гетерогенных катализаторах. Были выделены фракции, состоящие из линейных макромолекул с высоким молекулярным весом и характеризующиеся изотактической структурой. Наконец, в последних работах [3, 4] по полимеризации диаллилдиалкил(фенил)силанов на основе работ по циклополимеризации несопряженных диенов, предложено считать преобладающим в структуре полимеров этих соединений следующее звено:



Развивая работы в области полимеризации и сополимеризации алкенилсиланов, мы изучали возможность полимеризации аллильных производных кремния, а также сополимеризации их с пропиленом в жидкой фазе с использованием комплексного катализатора — триэтилалюминия и четыреххлористого титана. В качестве исходных мономеров были использованы три-

метилаллилсилан, диметилфенилаллилсилан, метилдифенилаллилсилан, диметилдиаллилсилан и метилфенилдиаллилсилан, полученные магниорганическим синтезом. Полимеризацию этих соединений проводили в н-гептане при температурах 25—70° в течение 6—50 часов при концентрации мономера в растворе от 10 до 50% и молярных соотношениях $(C_2H_5)_3Al$ и $TiCl_4$ от 2 : 1 до 1 : 5. Общее количество катализатора изменяли в пределах от 1,5 до 10% по отношению к алкенилсилану. Выход продуктов полимеризации колебался в интервале от 50 до 100% в зависимости от количества катализатора, молярного отношения между триэтилалюминием и четыреххлористым титаном, концентрации мономера в растворе, температуры и продолжительности опыта.

При полимеризации моноаллилсиланов были выделены продукты полимеризации различного молекулярного веса. Политриметилаллилсилан обладал примерно теми же свойствами, какие описал для него Натта с сотрудниками. При замене одного или двух метильных радикалов на фенильные были также получены фракции, состоящие из линейных макромолекул с высоким молекулярным весом и характеризующиеся изотактической структурой. Так, например, некоторые фракции полидиметилфенилаллилсилана имели температуру плавления 280—300° и характеристическую вязкость в декалине при 120°, равную 1,5.

При полимеризации диметилдиаллилсилана и метилфенилдиаллилсилана были выделены как жидкие, так и твердые полимеры с общим выходом продуктов полимеризации от 70 до 100%. Увеличение выхода жидких полимеров наблюдалось при увеличении процентного содержания катализатора, а также при молярных соотношениях $(C_2H_5)_3Al$ и $TiCl_4$ от 1 : 1 до 2 : 1. Жидкие полимерные продукты представляли собой вязкие маслянистые жидкости, перегоняющиеся с разложением при 200—350° при 2—5 мм. Нами были выделены продукты, отвечающие по молекулярному весу тримеру, тетра- и пентамеру. Твердые полимерные продукты состояли из растворимой и нерастворимой в большинстве органических растворителей частей. Интересно отметить, что последние, полученные из диметилдиаллилсилана, представляют собой каучукоподобные вещества, в то время как из метилфенилдиаллилсилана образуются белые порошкообразные вещества с высокими температурами плавления порядка 400°. Наибольший выход этих фракций полимеров наблюдался при молярных соотношениях $(C_2H_5)_3Al$ и $TiCl_4$ от 1 : 3 до 1 : 4. Фракции, состоящие из твердых растворимых продуктов, представляли собой полимеры с невысоким молекулярным весом. Определение неопределенности полидиаллилсиланов показывает небольшое содержание кратных связей (от 1,5 до 2,5 на полимер). По элементарному:

анализу полимеры диметилдиаллилсилана и метилфенилдиаллилсилана идентичны исходным мономерам.

Нами также изучалась возможность получения сополимеров алкенилсиланов с пропиленом в жидкой фазе с использованием катализаторной системы $(C_2H_5)_3Al$ и $TiCl_4$. В качестве исходных мономеров использовались диметилдиаллилсилан, метилфенилдиаллилсилан и пропан-пропиленовая фракция (содержание пропилена $\sim 26\%$). Сополимеризацию проводили при температуре $65-70^\circ$ и давлении $30-40$ атм. Изучено влияние соотношений между аллилпроизводными кремния и пропилена, триэтилалюминием и четыреххлористым титаном на выход и свойства получающихся полимеров (общее содержание катализатора составляло $1,5\%$ от пропан-пропиленовой фракции). Содержание атактической части в сополимере имеет приблизительно постоянное значение, равное $\sim 52\%$. Полимеры, полученные при увеличении молярного соотношения между диаллилпроизводными кремния и пропилена от $0,04$ до $0,15$, имели несколько более высокую температуру плавления и в незначительной степени теряли полную растворимость в декалине.

Сравнение механических свойств сополимеров метилфенилдиаллилсилана и диметилдиаллилсилана с пропиленом показало, что последние обладают примерно в два раза меньшей прочностью на разрыв, чем впервые. Соплимеры метилфенилдиаллилсилана с пропиленом обладают высоким относительным удлинением ($600-700\%$). Увеличение относительного содержания метилфенилдиаллилсилана в сополимерах с пропиленом заметно улучшает их термомеханические свойства по сравнению с термомеханическими свойствами сополимеров диметилдиаллилсилана с пропиленом.

Для некоторых образцов полимеров были сняты рентгенограммы, инфракрасные спектры и термограммы, а также исследованы некоторые термо-механические свойства.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, С. С. Дьяков, Тр. Всес. совещания по «Химии и практическому применению кремнийорганических соединений». Вып. 2, ЦБТИ, Ленинград, 1958.
2. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chimica e Industria*, 10, 813, 1958.
3. В. Я. Богомольный, *Высокомолек. соед.*, 1, 1469, 1959.
4. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева, *Высокомолек. соед.*, 1, 1493, 1959.

Summary

Organosilicon polymers with silico-carbon units in the main chain are of considerable interest. The initial monomers for synthesis of the polymers may be alkenylsilanes.

In the present work it is shown that polymerization of alkenylsilanes may take place on the complex catalyst $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$. The polymerization was carried out at $50-70^\circ$. n-Heptane was employed as solvent. The effect of the $(C_2H_5)_3Al : TiCl_4$ ratio on the yield and properties of the polymers obtained has been investigated. The highest yields were at $(C_2H_5)_3Al : TiCl_4$ molar ratios of 1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4.

Both crystalline and liquid polymers are formed. For example on polymerization of methylphenyldiallylsilane about 30% solid polymer is produced, the isotactic part of which (after extraction with ether) has a melting point of $400-410^\circ$.

A study was also made of the copolymerization of dimethylphenyldiallylsilane and methylphenyldiallylsilane with propylene in the liquid phase.

A number of physico-chemical properties of the polymers have been investigated.

Résumé

Les polymères siliconiques qui contiennent dans leur chaîne principale les motifs silicocarboniques présentent un grand intérêt. Les alkénilsilanes peuvent servir de monomères initiaux pour les obtenir.

On informe dans ce travail sur la possibilité de polymérisation des alkénilsilanes sur le catalyseur complexe $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$.

La polymérisation s'est effectuée à la température de 50 à 70° ; à titre de solvant était utilisé le n-heptane. On a étudié l'influence du rapport $(C_2H_5)_3Al$ et $TiCl_4$ sur le rendement et les propriétés des polymères obtenus. La polymérisation se passait avec les plus grands rendements aux rapports molaires $(C_2H_5)_3Al$ et $TiCl_4$ égaux 1 : 2, 1 : 3 et 1 : 4.

A la suite de polymérisation on obtient des polymères cristallins et liquides également. Par exemple pendant la polymérisation de méthylphényldiallylsilane on a obtenu 30% environ de polymère solide, dont la partie isotactique (après l'extraction par éther) avait la température de fusion de 400 à $410^\circ C$.

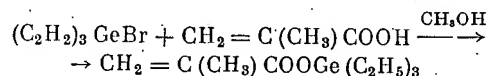
La copolymérisation de diméthyl et méthylphényldiallylsilane avec le propylène en phase liquide était également étudiée.

On a étudié les propriétés physico-chimiques des polymères obtenus.

ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕРМАНИЙ

Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова,
Н. В. Елиментова
(СССР)

Синтез и полимеризация метакрильных производных германия до сих пор в литературе не описаны. Мы попытались выяснить возможность получения полимеров типа полиметилметакрилата, содержащих в боковых ответвлениях германий в виде триалкилгермилльной группы. В качестве объекта исследования нами был выбран метакрилилтриэтилгерман, синтез которого был осуществлен по схеме:



Метакрилилтриэтилгерман представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. $69-70^\circ/5 \text{ мм}$, $d_{20}^{20} 1,1439$, $n_D^{20} 1,4569$.

Метакрилилтриэтилгерман полимеризуется в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, например, перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты; в результате полимеризации образуется прозрачный бесцветный полимер. Полимер метакрилилтриэтилгермана не растворяется в бензоле, дихлорэтано, толуоле, хлороформе, тетралине, ацетоне, петролейном эфире, диоксане и метиловом спирте, но растворим в диметилформамиде и амилацетате. Полиметакрилилтриэтилгерман очищали осаждением петролейным эфиром из раствора в амилацетате.

Метакрилилтриэтилгерман сополимеризуется с метилметакрилатом и стиролом по радикальному механизму, образуя прозрачные бесцветные сополимеры. Эти сополимеры очищали осаждением петролейным эфиром из растворов в дихлорэтано. В таблице приведены некоторые характеристики полимера метакрилилтриэтилгермана и его сополимеров с метилметакрила-

том и стиролом. Полиметакрилиттриэтилгерман с характеристической вязкостью 0,51 имеет молекулярный вес, равный 200 000; молекулярный вес был определен методом светорассеяния.

Полимер и сополимеры метакрилиттриэтилгермана

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Инициатор и его концентрация, мол. %	[η] (в диметилформамиде)	Содержание M_1 в сополимере, мол. %
M_1	M_2			
Метакрилиттриэтилгерман; 100	—	Перекись бензоила; 0,2	0,85	100
То же; 100	—	Динитрил азомасляной кислоты; 0,5	0,51	100
То же; 20	Метилметакрилат; 80	Перекись бензоила; 0,2	0,44	0,5
То же; 20	Стирол; 80	Динитрил азомасляной кислоты; 0,5	0,28 (в пиридине)	7,0

Из таблицы видно, что метакрилиттриэтилгерман является менее активным мономером, чем метилметакрилат и стирол по отношению к метилметакрилатному и стирольному радикалам, соответственно. По-видимому, замена метильного радикала в сложноэфирной группе метилметакрилата триэтилгермилльным радикалом приводит к такому изменению поляризуемости двойной связи, что последняя реагирует с растущим полимерным радикалом труднее, чем двойная связь в метилметакрилате или в стироле.

Термомеханические свойства полимера метакрилиттриэтилгермана и его сополимеров с метилметакрилатом и стиролом, описанных в таблице, приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что полимер метакрилиттриэтилгермана размягчается при более высокой температуре, чем полиметилметакрилат. Соплимеры метакрилиттриэтилгермана с метилметакрилатом и стиролом размягчаются при более низких температурах, но все же превышающих температуру размягчения полиметилметакрилата и полистирола. Повышение температуры размягчения полиметакрилиттриэтилгермана по сравнению с полиметилметакрилатом может быть объяснено более плотной упаковкой, вызываемой взаимодействием карбокситриэтилгермилльных групп между собою. Характер этого взаимодействия не выяснен; это может быть или взаимодействие сильных диполей или

ассоциация в результате взаимодействия карбонильной группы одной полимерной цепи с атомом германия другой цепи. Высокая температура размягчения сополимера метакрилилтриэтилгермана со стиролом объясняется также взаимодействием карбокситриэтилгермилльных групп цепей сополимера. В случае сополимеризации с метилметакрилатом введение незначительного количества метакрилилтриэтилгермана в сополимер приводит к повышению температуры размягчения. Повышение

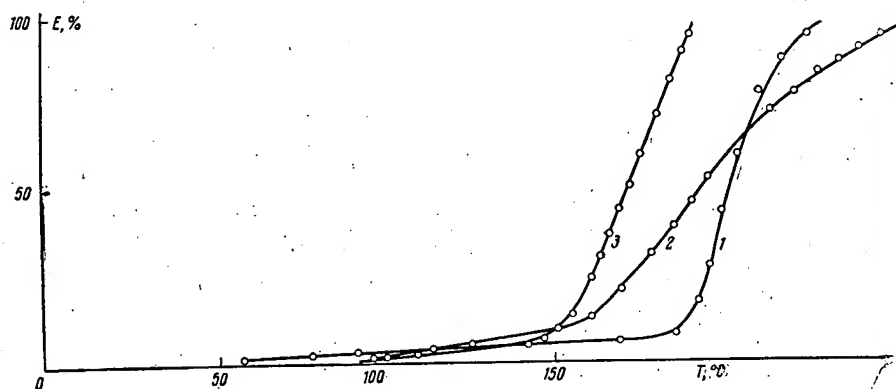


Рис. 1. Термомеханические свойства полиметакрилилтриэтилгермана (1), сополимеров метакрилилтриэтилгермана с метилметакрилатом (2) и стиролом (3)

плотности упаковки в этом случае происходит, по-видимому, вследствие ассоциации в результате взаимодействия любых карбонильных групп одной полимерной цепи с атомами германия другой.

Явлением ассоциации можно объяснить плохую растворимость в обычных растворителях полиметакрилилтриэтилгермана и его растворимость в веществах, способных взаимодействовать с атомом германия так же, как взаимодействует карбонильная группа метилметакрилата; к таким веществам относятся амилацетат и диметилформамид. Можно объяснить явление ассоциации так же и то, что сополимеры метилметакрилата с диаллилдиметилгерманом не растворяются в бензоле, толуоле, дихлорэтано, тетралине, метаноле, хотя эти сополимеры и не являются трехмерными, что видно из рис. 2, где приведены термомеханические кривые сополимеров различного состава. Термомеханические свойства этих сополимеров мало отличаются от термомеханических свойств полиметилметакрилата. Эти сополимеры очень сильно набухают в диметилформамиде и амилаце-

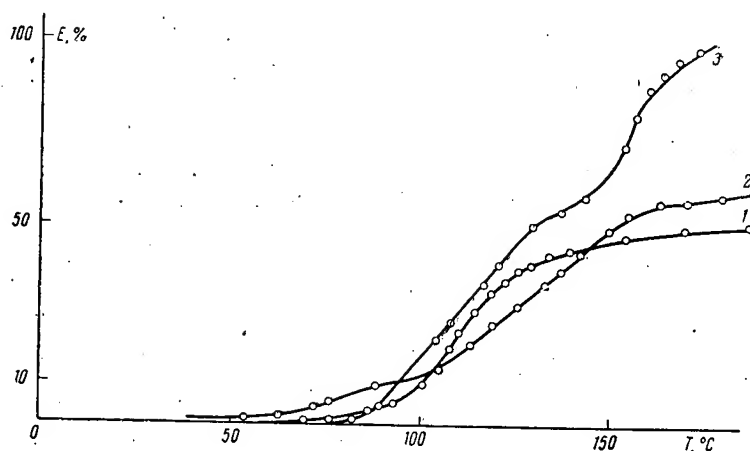


Рис. 2. Термомеханические свойства сополимеров метилметакрилата с диаллилдиметилгерманом, содержащих 5,80 мол.% (1), 1,78 мол.% (2) и 1,54 мол.% (3) диаллилдиметилгермана

тате. Сополимеры диаллилдиметилгермана со стиролом, в которых ассоциация указанного типа невозможна, растворяются в тех же растворителях, что и полистирол, и размягчаются при более низкой температуре, чем полистирол.

Summary

Methacrylyltriethylgermanium has been synthesized and it has been shown that this compound is capable of polymerization and of copolymerization with other unsaturated compounds. The polymers were investigated with the objective of ascertaining the effect on their properties of the incorporation of the GeR_3 group.

Résumé

On a synthétisé le méthacrylyltriéthylgermanium et montré que ce composé est susceptible de polymérisation et copolymérisation avec d'autres composés insaturés.

Plusieurs propriétés des polymères et copolymères obtenus ont été étudiées dans le but de déterminer l'influence d'introduction du groupe GeR_3 sur ces propriétés.

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина,
В. Н. Котрелев, Д. А. Кочкин, Г. И. Кузнецова,
Л. В. Лайне, А. И. Борисова, В. В. Борисенко*
(СССР)

Оловоорганические соединения сами по себе не новы. Однако в последнее время они приобретают все большее значение; так как находят широкое применение в различных областях промышленности.

Применение их как стабилизаторов для поливинилхлорида, различных синтетических хлорированных масел, в качестве фунгицидов и инсектицидов, противостарителей некоторых резиновых смесей и т. д. широко известно на протяжении уже многих лет, но лишь с 1958 г. в печати начинают появляться сообщения о получении полимерных соединений, содержащих олово.

Андрианов и сотрудники [1] сообщили о получении ими полимера, содержащего олово, при согидролизе алкил(арил)-галоидсиланов с диэтилдихлороловом.

Котон и Киселева опубликовали краткое сообщение о получении ими оловосодержащих метакрилатов [2].

Монтермозо и другие [3] дали краткое сообщение о том, что ими получены эластомеры на основе бутильных производных оловосодержащих метакрилатов.

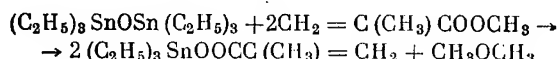
Нами с конца 1957 г. ведутся систематические работы по получению и изучению свойств различных триалкил(арил)станнилметакрилатов, диалкил(арил)станнилендиметакрилатов, их полимерных соединений и продуктов совместной полимеризации с различными виниловыми мономерами.

Для получения полимеров, содержащих олово, были синтезированы мономерные соединения (в нашем случае различные три- и диалкил(арил)метакрилаты), исходными материалами для которых служат тетраалкил(арил)станны или три- и диалкил(арил)станнгалогениды. Для получения этих исходных материалов в большинстве случаев пользовались извест-

ной реакцией Гриньяра, при которой выходы продуктов не превышают 50%. Опубликованы данные о получении этих соединений по методу Левига на сплаве олово — цинк — натрий [7], а также патентные данные о синтезе в автоклаве со сплавом олова и магния в присутствии ртути или сулемы в качестве катализаторов [8] с выходом 50—80%. Прямой синтез этих соединений в печи по данным Смита и Рохова [9] возможен лишь для низших алкилов (метила). Выходы продуктов незначительны.

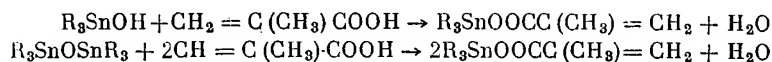
Нами разработан метод получения алкил(арил)галоид-станнанов в автоклаве с применением уксуснокислой ртути или каломели в качестве катализаторов с выходом до 89%, а также непрерывный синтез в печи в присутствии катализаторов и растворителей с выходом до 78,5%.

В то время как алифатические и ароматические оловоорганические соединения изучены довольно широко, из оловосодержащих метакрилатов до наших работ был известен только триэтилстаннилметакрилат $(C_2H_5)_3SnOCO(CH_3)=CH_2$, полученный Андерсоном [10] реакцией гексаэтилстанноксида с метилметакрилатом по уравнению:

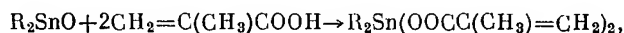


Свойства полученных соединений этот автор не исследовал и не использовал их для получения высокомолекулярных материалов. Андерсон предполагал, что метакриловая кислота будет полимеризоваться в условиях проведения реакции с гексаэтилстанноксидом слишком быстро и отказался от опытов с кислотой.

Мы нашли впервые в 1958 г. [4], что метакриловая кислота реагирует с триалкил(арил)станнолами или гексаалкил(арил)станноксидами с образованием соответствующих триалкил(арил)станнилметакрилатов. Это было подтверждено и последующими работами [5, 6]. Реакция проводится в водном растворе или в среде обычных органических растворителей:



Аналогичным образом реагируют с метакриловой кислотой и диалкил(арил)станноксиды:



образуя при этом диалкил(арил)станилендиметакрилаты. Реакция протекает легко с выходом оловоорганических метакрилатов до 80%. Мы получили по указанным реакциям различные

триалкил (арил) станнилметакрилаты и диалкил (арил)станилендиметакрилаты, в которых радикалами являются

CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_7H_{15} , C_8H_{17} и C_6H_5 .

Триалкил(арил)станнилметакрилаты представляют собой твердые кристаллические вещества, растворимые в эфире, бензоле и других органических растворителях; нерастворимые в воде. Некоторые свойства полученных метакрилатов представлены в таблице.

Физико-химические свойства триалкил(арил)станнилметакрилатов
 $\text{R}_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ и диалкил (арил)станилендиметакрилатов
 $\text{R}_2\text{Sn}[\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$

Формула MA = OOC(CH ₃) = CH ₂	t, °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Выход, % от теорет.
				вычислено	найдено	
(CH ₃) ₃ SnMA ³	110	—	—	—	—	72,1
(C ₂ H ₅) ₃ SnMA	75,0	—	—	—	—	81,0
(n-C ₃ H ₇) ₃ SnMA ¹	48,5	—	—	—	—	83,0
(n-C ₄ H ₉) ₃ SnMA ⁴	17,0	1,4805	1,5651	92,87	92,23	78,0
(изо-C ₄ H ₉) ₃ SnMA ¹	10,0	1,4804	1,5649	92,87	92,20	80,0
(изо-C ₅ H ₁₁) ₃ SnMA ¹	15,0	1,4790	1,0999	101,1	107,5	78,5
(n-C ₆ H ₁₃) ₃ SnMA ¹	19,0	1,4820	1,0688	120,2	120,2	79,0
(n-C ₇ H ₁₅) ₃ SnMA ¹	23,0	1,4844*	1,0599*	134,9	134,4	77,0
(C ₆ H ₅) ₃ SnMA ⁵	86,0	—	—	—	—	65,6
(CH ₃) ₂ Sn (MA) ₂ ²	141,0	—	—	—	—	70,6
(C ₂ H ₅) ₂ Sn (MA) ₂ ¹	137,0	—	—	—	—	79,9
(n-C ₃ H ₇) ₂ Sn (MA) ₂ ¹	61,0	—	—	—	—	81,0
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn (MA) ₂ ¹	50,0	—	—	—	—	85,0
(изо-C ₄ H ₉) ₂ Sn (MA) ₂ ¹	36,0	—	—	—	—	82,0
(изо-C ₅ H ₁₁) ₂ Sn (MA) ₂ ¹	75,0	—	—	—	—	83,0
(n-C ₇ H ₁₅) ₂ Sn (MA) ₂ ¹	21,0	—	—	—	—	76,7
(n-C ₆ H ₁₃) ₂ Sn (MA) ₂ ¹	—	1,4939	1,4981	112,4	111,9	79,7
(C ₆ H ₅) ₂ SnMA ₂ ¹	—	—	—	—	—	73,0

При 24°.

¹ Получены впервые.

² По литературным данным, т. пл. 140—144° [11].

³ По литературным данным, т. пл. 122° [2].

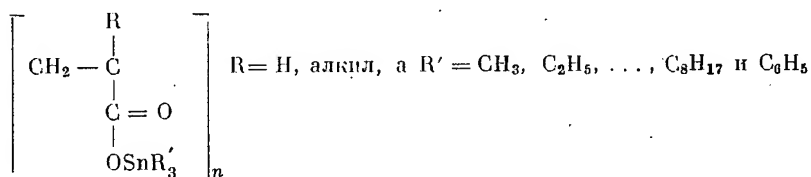
⁴ По литературным данным, т. пл. 20—22° [2].

⁵ По литературным данным, т. пл. 91—92° [2].

Оловоорганические метакрилаты полимеризуются в присутствии катализаторов или без них, образуя прозрачные стеклообразные вещества.

Высшие триалкил(арил)станнилметакрилаты и диалкил(арил)станнилендиметакрилаты — вязкие, жидкие соединения, способные полимеризоваться даже при комнатной температуре с образованием прозрачных гелеобразных материалов.

Высокомолекулярные соединения, полученные нами полимеризацией оловоорганических метакрилатов, представляют собой винильные полимеры и имеют следующее строение:



Оловоорганические метакрилаты и диметакрилаты сополимеризуются с различными мономерами такими, как метилметакрилат, стирол, акрилонитрил, циклопентадиен и т. д. с образованием прозрачных твердых или мягких материалов в зависимости от исходных мономеров.

Полимеризацию и сополимеризацию можно проводить как блочным, так и водно-эмульсионным путем или в среде растворителя.

Совместная полимеризация триалкил(арил)станнилметакрилатов и диалкил(арил)станнилендиметакрилатов с виниловыми мономерами изучалась нами на примерах триэтилстаннилметакрилата и стирола, а также диэтилстаннилендиметакрилата и дибутилстаннилендиметакрилата со стиролом. Конечные продукты сополимеризации нерастворимы в бензоле, в то время как полимеры чистых триалкилстаннилметакрилатов частично растворимы в бензоле.

При определении сопротивления удару сополимера триэтилстаннилметакрилата с метилметакрилатом, по Динстату, были получены следующие значения: 8,33; 7,36 кГ/см²; твердость по Бринеллю (при нагрузке 25 кг) составила — 26,5; 26,5; 31,8 кГ/мм².

Испытания диэлектрических свойств его дали следующие результаты.

Удельное поверхностное сопротивление $1,4 \cdot 10^{15}$ ом, удельное объемное сопротивление $3,0 \cdot 10^{15}$ ом·см, tg угла диэлектрических потерь при 10^6 гц 0,027, при 50 гц 0,037, диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц 4,3, при 50 гц 5,0, среднее пробивное напряжение 13,5 кВ/мм.

При изучении водопоглощения образца было установлено, что никаких видимых изменений не произошло после пребывания образца в течение 13 месяцев в дистиллированной воде. Кроме вышеупомянутых оловоорганических метакрилатов нами были получены смолы при взаимодействии гексаэтилстанноксида $(C_2H_5)_3SnOSn(C_2H_5)_3$ и диэтилстаннона $(C_2H_5)_2SnO$ с глицидным спиртом, а также при взаимодействии эфиров β -нафтола или резорцина и триэтилстаннола с формальдегидом. Изучение свойств этих смол продолжается.

Л и т е р а т у р а

1. К. А. Андрианов, Успехи химии, 27; 1257, 1958.
2. М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парибок, Докл. АН СССР, 125, 1263, 1959.
3. J. Montemoso, J. Andrews, L. Marinelli, J. Polymer Sci., 32, 523, 1958.
4. М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев, Д. А. Кочкин и др. Ж. прикл. химии, 21, 1434, 1958.
5. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский и др. Высокомолек. соед., 1, 482, 1959.
6. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина и др. Высокомолек. соед., 1, 1507, 1959.
7. T. Nagata, Scient. Papers. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 35, 290, 1939.
8. G. Kerk, патент ФРГ, № 946447. РЖ Хим., № 1, реферат 2205, 1958.
9. A. C. Smith, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4103, 1953.
10. H. Anderson, J. Organ. Chem., 22, 147, 1957.
11. A. Saitow, E. G. Rochow, D. Seyterth, J. Org. Chem., 23, 116, 1958.

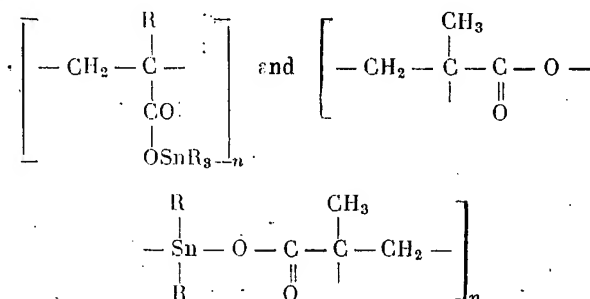
Summary

Organotin monomers and polymers are becoming of increasing importance. They are suggested for use as insectifungicides, stabilizers of polyvinylchloride resins and paints, as special purpose rubbers, anti-mould chemicals for wood and textiles, antihelminthics, etc.

Of considerable theoretical and practical interest are organotin polymeric materials.

In the report the results are described of studies carried out in the Laboratory of Vinyl Compounds of the Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences, USSR and in the Plastics Institute of the State Committee on Chemistry of the Council of Ministers, USSR. The syntheses of a number of organotin poly-

mers have been developed, in particular, of the organotin polymethacrylates from trialkyl/aryl stannylmethacrylates $R_3Sn-OCO(CH_3)=CH_2$ and dialkyl/aryl stannylenedimethacrylates $R_2Sn[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$ and of copolymers on their basis. The high molecular compounds obtained by polymerization of the organotin esters are a new class of vinyl polymers with the structure:



Organotin esters copolymerize with various unsaturated monomers such as methylmethacrylate, styrene, acrylonitrile, cyclopentadiene, etc. The copolymers are mechanically strong, transparent materials. They represent considerable barriers to the passage of x-rays.

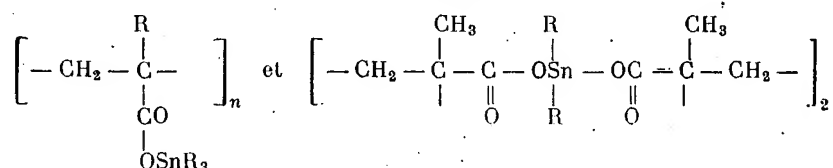
The organotin esters $R_3SnOCOC(CH_3)=CH_2$ and $R_2Sn[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$ containing the alkyl radicals R-aryl, hexyl and higher groups polymerize already at room temperature in the absence of catalysts to form soft and elastic polymeric materials.

In the report a number of properties are discussed of another class of organotin polymers, namely, dialkyl/arylstannanes $(R_2SnO)_n$. It is suggested that they are high molecular compounds. Their X-ray diagrams and the results of other physico-chemical analyses are examined. A study of their Debye crystallograms showed that they have a regularly oriented structure. They are highly reactive and are sources for the preparation of new organotin compounds and of a number of organotinelement compounds, such as organotinsilicon, organotinlead and other derivatives. Some of their physicochemical properties are described.

Résumé

Dans le rapport sont exposés les résultats des études, effectuées au laboratoire des vinyles de l'Institut de Chimie Organique de l'A. S. de l'URSS et à l'Institut des Plastiques du Comité

d'Etat du Conseil des Ministres de Chimie. On a élaboré les synthèses de certains composés d'étain organique monomères et polymériques, notamment, les polyméthylméthacrylates d'étain organique à partir trialkoyl (aryl)-stannilméthacrylates $R_3SnOCOC(CH_3)=CH_2$ et dialkoyl(aryl)-stannilènediméthacrylates, aussi qu'on a obtenu sur leur base les copolymères. Les produits à haut poids moléculaire obtenus par polymérisation des esters organostanniques présentent une nouvelle classe de polymères vinyliques et ont la structure:



Les esters se copolymérisent avec de divers monomères insaturés: méthylméthacrylate, styrène, acrylonitrile, cyclopentadiène et quelques autres. Les copolymères présentent des matériaux transparents, mécaniquement solides. Les esters organostanniques $R_3SnOCOC(CH_3)=CH_2$ et $R_2Sn[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$ contenant les radicaux alcoylés R-amyle, hexyle et supérieurs se polymérisent déjà à température ordinaire sans catalyseurs.

Dans le rapport on a éclairci quelques propriétés d'autre classe des polymères organostanniques — dialkoyl (aryl) stannanes R_2SnO .

On suppose qu'ils présentent des composés à haut poids moléculaire. Leurs radiogrammes et les résultats d'autres recherches physico-chimiques ont été envisagés. L'étude de leur Débygrammes témoigne de leur structure correcte orientée. Ils ont une très haute réactivité et composent une source pour l'obtention de nouveaux composés organostanniques et plusieurs composés étain-élémentoorganiques, par exemple, silicoétainorganiques, germanium-étainorganiques et d'autres dérivés. Leurs certaines propriétés physico-chimiques sont décrites.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
НА СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский
(СССР)

До настоящего времени полимеризация непредельных металлоорганических соединений изучена недостаточно, несмотря на то, что получение металлсодержащих полимеров имеет большой теоретический и практический интерес (оловоорганические каучуки и др.). Лишь недавно описано получение некоторых оловоорганических полимеров [1—4] и сополимеров триметилаллилгермана со стиролом под высоким давлением [5]. Из немногих литературных данных [6, 7] известно о существовании ртутисодержащих полимеров.

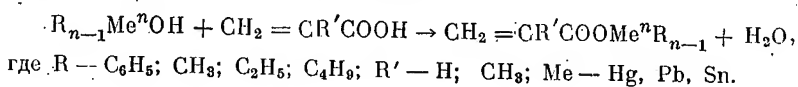
Нами исследована способность к полимеризации и сополимеризации различных аллильных и винильных производных олова и свинца, метакрилатов и акрилатов органических соединений олова, свинца, ртути и ряд металлсодержащих стиролов.

Полимеризация винильных и аллильных производных олова и свинца. В обычных условиях аллильные соединения олова и свинца и винильные соединения олова не полимеризуются и оказывают ингибирующее действие на полимеризацию винильных мономеров (стирол, метилметакрилат). Эффект ингибирования возрастает с увеличением числа аллильных и винильных групп в молекуле металлоорганического соединения. Аллильные соединения олова являются более эффективными ингибиторами полимеризации, чем соответствующие винильные соединения. Изучение термической стабильности аллильных и винильных производных олова показывает, что последние являются более устойчивыми, т. е., аллильный радикал отщепляется от атома олова легче, чем винильный радикал. Этим, по-видимому, объясняется больший эффект ингибирования аллильными соединениями олова. По своему

ингибирующему действию на полимеризацию винильных мономеров непредельные соединения олова образуют следующий ряд: тетрааллилолово \gg тетравинилолово $>$ аллилтриметилолово $>$ аллилтрифенилолово $>$ винилтрифенилолово.

У непредельных металлоорганических соединений, в которых винильные группы связаны с атомом металла посредством полярной группы или через бензольное кольцо, мы наблюдаем другие закономерности в протекании процессов полимеризации и сополимеризации.

Полимеризация металлсодержащих акрилатов и метакрилатов. Нами впервые получены полимеризующиеся метакрилаты (акрилаты) триалкил(арил)производных олова [2], метакрилаты (акрилаты) трифенилсвинца и фенилртути. Синтез металлсодержащих акрилатов и метакрилатов осуществляли взаимодействием соответствующих металлоорганических гидроокисей общей формулы $R_{n-1}Me^nOH$ и метакриловой (акриловой) кислоты в ацетоне или спирте по общему уравнению:



Металлсодержащие акрилаты и метакрилаты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях.

Свойства акрилатов и метакрилатов

Вещества	Т. пл., °C
Метакрилат фенилртути	48—50
Акрилат фенилртути	89—90
Метакрилат трифенилсвинца .	115—117
Акрилат трифенилсвинца . .	201—203
Метакрилат трифенилолова . .	85—86
Акрилат трифенилолова . . .	150—151
Метакрилат три(<i>n</i> -бутил)олова	20—22
Акрилат три (<i>n</i> -бутил) олова	69—70

Металлсодержащие акрилаты и метакрилаты легко полимеризуются в блоке и в растворе и сополимеризуются со стиролом и метилметакрилатом с образованием твердых прозрачных сополимеров.

Для исследования способности к полимеризации металлсодержащих метакрилатов была изучена кинетика полимеризации 0,3 М растворов в толуоле в присутствии 0,25 % динитрила азоизомасляной кислоты dilatометрическим методом при 65, 80 и 105°. Показано, что металлсодержащие метакрилаты полимеризуются значительно легче, чем метилметакрилат (рис.1). В зависимости от природы металла, входящего в состав метакрилата, наблюдаются заметные различия в скоростях полимеризации.

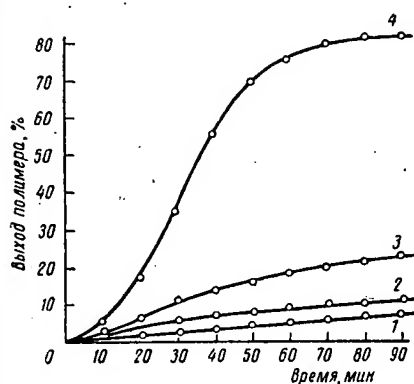


Рис. 1. Кинетика полимеризации металлсодержащих метакрилатов при 80°.

1 — метилметакрилат, 2 — метакрилат трифенилсвинца, 3 — метакрилат трифенилолова, 4 — метакрилат фенилртути.

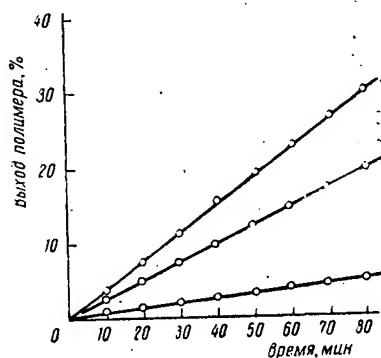


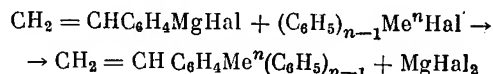
Рис. 2. Кинетика полимеризации металлсодержащих стиролов при 80°.

1 — стирол, 2 — трифенилпльомбилстирол, 3 — трифенилстаннилстирол.

Изученные металлсодержащие метакрилаты по скорости полимеризации образуют следующий ряд: метакрилат фенилртути, метакрилат трифенилолова, метакрилат трифенилсвинца, метилметакрилат. Интересно отметить, что удлинение алкильного радикала в оловосодержащих метакрилатах оказывает влияние на свойства получаемых полимеров. Так, если метакрилаты триметил(этил)олова представляют собой твердые стеклообразные полимеры, то метакрилат трибутилолова получается в виде прозрачного бесцветного эластичного геля.

Полимеры металлсодержащих метакрилатов и акрилатов являются термически стабильными соединениями. Наиболее термостойкими являются полимеры оловосодержащих метакрилатов и акрилатов, наименее устойчивыми — полимеры акрилатов и метакрилатов фенилртути, распадающиеся при 250° с выделением металлической ртути.

П о л и м е р и з а ц и я **м е т а л л с о д е р ж а щ и х**
с т и р о л о в. Новыми соединениями являются также металл-
содержащие стиролы. Нами впервые синтезированы в условиях
реакции Либрика и Ремсдена [8] ртуть- и свинецсодержащие
стиролы в тетрагидрофуране [9] по общей схеме:



Фенил-*n*-винилфенилртуть $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{HgC}_6\text{H}_5$ образует бес-
цветные кристаллы с т. пл. 84—86°, растворимые в бензоле и спир-
те. Трифенилплюмбилстирол $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ образует
бесцветные кристаллы с т. пл. 88—90°, растворимые в органи-
ческих растворителях. Кроме того был синтезирован трифенил-
станнилстирол $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ с т. пл. 102—105° [8]
с целью изучения его способности к полимеризации.

Указанные металлсодержащие стиролы легко полимеризу-
ются и сополимеризуются с винильными мономерами в услови-
ях радикальной полимеризации. С целью изучения влияния
природы металла, входящего в состав замещенного стирола
на способность к полимеризации, была изучена кинетика поли-
меризации 0,3 М растворов трифенилплюмбилстирола и три-
фенилстаннилстирола в толуоле в присутствии 0,25 % динитри-
ла азоизомасляной кислоты dilatометрическим методом при 65,
80 и 105°.

На основании результатов изучения кинетики полимериза-
ции рассчитаны значения энергии активации металлсодержащих
стиролов. Они оказались равны для трифенилстаннилстирола
 $13,4 \pm 0,5$ ккал/моль, для трифенилплюмбилстирола $15,0 \pm$
 $0,8$ ккал/моль, для стирола $20 \pm 0,5$ ккал/моль.

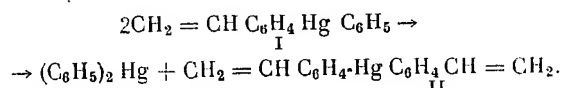
Данные кинетики полимеризации и рассчитанные значения
энергии активации показывают, что металлсодержащие сти-
ролы полимеризуются значительно легче, чем незамещенный
стирол (рис. 2).

По скорости полимеризации изученные замещенные стиролы
образуют следующий ряд: трифенилстаннилстирол > трифенил-
плюмбилстирол > стирол.

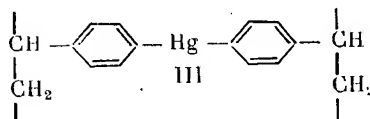
Металлсодержащие стиролы являются термически стабиль-
ными соединениями. Наибольшей термической стабильностью
обладает оловосодержащий замещенный стирол, наимень-
шей — ртутноорганический стирол. Таким образом, по своей
термической стабильности они образуют следующий ряд: три-
фенилстаннилстирол \gg трифенилплюмбилстирол > фенил-*n*-
винилфенилртуть.

При изучении полимеризации фенил-*n*-винилфенилртути
(I) было обнаружено явление диспропорционирования I

с образованием дифенилртути и нового неопределенного ртутно-органического соединения — бис-(*n*-винилфенил)ртути (II):



Соединение II очень легко полимеризуется с образованием нерастворимого и неплавкого пространственного полимера III



Полимер III устойчив до 250°; при более высокой температуре он темнеет и распадается с выделением металлической ртути.

Для доказательства правильности этого предположения была специально синтезирована бис-(*n*-винилфенил)ртуть II взаимодействием хлористого *n*-винилфенилмagnия с бромной ртутью в тетрагидрофуране; она является бесцветными кристаллами с т. пл. 140—145°. Мономер II легко полимеризуется с образованием полимера, имеющего такое же строение, как и III, т. е., такое же как полимер продукта диспропорционирования фенил-*n*-винилфенилртути.

Результаты, полученные при изучении способности к полимеризации неопределенных металлоорганических соединений, показывают, что металлсодержащие стиролы и метакрилаты полимеризуются легче, чем незамещенный стирол и метилметакрилат, в то время как аллильные и винильные производные олова и свинца не способны к полимеризации.

Таким образом, непосредственная связь металла (олово, свинец) с винильной или аллильной группой препятствует полимеризации соединений такого типа и эти соединения являются ингибиторами полимеризации винильных мономеров. В том случае, когда между винильной группой и атомом металла (олово, свинец, ртуть) находится бензольное кольцо или по-

лярная группа $\left(-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} - \right)$, создаются благоприятные условия для быстрой полимеризации таких неопределенных металлоорганических соединений и они легко вступают в реакции сополимеризации с винильными мономерами.

Л и т е р а т у р а

1. J. Montermoso, J. Andrews, L. Marinelli, J. Polymer. Sci., 32, 523, 1958.
2. М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парибок, Докл. АН СССР, 125, 1263, 1959.
3. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский, С. В. Калинина, Г. И. Кузнецов, В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., 1, 482, 1959.
4. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, С. В. Калинина, Г. И. Кузнецова, Л. В. Лайне, Л. В. Червова, А. И. Борисова, В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., 1, 1507, 1959.
5. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 178.
6. K. Broderston, J. Kunkel, Chem. Ber., 91, 2698, 1958.
7. T. Traylor, J. Polymer Sci., 32, 541, 1959.
8. Leebtick, H. Ramsden, J. Org. Chem., 23, 935, 1958.
9. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959.

Summary

The synthesis of metal-containing polymers is of considerable theoretical and practical interest (organotin rubbers, etc.). We have investigated the polymerization and copolymerization capacities of various allyl and vinyl derivatives of tin and lead, of tin, lead and mercury methacrylates and of a number of metal-containing styrenes. It has been shown that the allyl derivatives of tin and lead and the vinyl derivatives of tin do not polymerize under conditions of radical polymerization and have an inhibiting effect on the polymerization of vinyl monomers (styrene, methyl methacrylate). The inhibiting effect increases with the number of allyl and vinyl groups in the organometal molecule, the allyl compounds of tin being more effective than the corresponding vinyl derivatives. In respect of their inhibiting action on the polymerization of vinyl monomers the compounds form the following series: tetraallyltin \gg tetravinyltin $>$ allyltrimethyltin $>$ diallyldiphenyltin $>$ allyltriphenyltin $>$ vinyltriphenyltin $>$ vinyltrimethyltin. Another relation is found in the case of organo-metallic compounds where the vinyl group is bound to the metal atom through a polar group $\left(-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{smallmatrix} \right)$ or benzene ring.

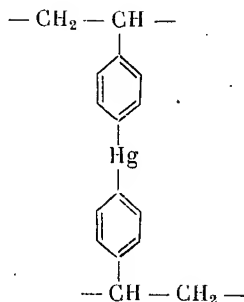
We have shown that the acrylates and methacrylates of aryl and alkyl derivatives of tin, lead and mercury easily polymerize and copolymerize with vinyl monomers.

New compounds also are the metal-containing styrenes. We have synthesized for the first time, under the conditions of a Leebick—Ramsden reaction, mercury- and lead-containing styrenes. We have investigated for the first time the polymerization and copolymerization as well as some properties of the following metallated styrenes: *p*-phenylmercurostyrene, *p*-styrenetriphenyllead, *p*-styrenetriphenyltin.

The compounds easily polymerize and copolymerize with vinyl monomers under conditions of radical reaction.

A study of the reaction kinetics showed that the metallated styrenes polymerize at greater rates than unsubstituted styrene. In accordance with their thermal stability the metal-containing styrenes arrange themselves in the following order: Sn > Pb > Hg.

In studies on the polymerization of *p*-vinylphenylmercury disproportionation was found to take place, leading to the formation of the symmetric divinyl derivative of diphenylmercury (I) and of diphenylmercury (II). Specially synthesized *Bis-p*-vinyldiphenylmercury (I) was found to polymerize easily with the formation of an insoluble three-dimensional polymer, not melting up to 250° and decomposing above this temperature with the liberation of metallic mercury. The polymer of (I) evidently has the structure



As a result of the investigation it has been shown that there is a considerable difference in the polymerization capacity of unsaturated organometal compounds and in the properties of the polymers and copolymers formed, depending upon the nature of the bond between the vinyl group and the metal atom.

Résumé

L'obtention des polymères metallorganiques présente un grand intérêt théorique et pratique (caoutchoucs organostanniques,

etc.). Nous avons étudié l'aptitude à la polymérisation et copolymérisation de divers dérivés allyliques et vinyliques d'étain et de plomb, des méthacrylates d'étain, de plomb, de mercure et de plusieurs styrolènes contenant des métaux. Ici, on a montré, que, dans les conditions de polymérisation radicalique les allyliques d'étain et de plomb aussi que les vinyliques d'étain ne se polymérise pas et produit une action inhibitrice sur la polymérisation des monomères vinyliques (styrolène, méthacrylate de méthyle). L'effet d'inhibition augmente avec le nombre des groupes allyliques et vinyliques dans une molécule des organométalliques, les composés allyliques d'étain étant des inhibiteurs de polymérisation plus intensifs que les composés vinyliques correspondants. D'après leur action inhibitrice sur la polymérisation des monomères vinyliques les composés examinés forme la série: tétraallylétain \gg tétravinylétain $>$ allyltriméthylétain $>$ diallyldiphénylétain $>$ allyltriphénylétain $>$ vinyltriphénylétain $>$ vinyltriméthylétain. Pour les organométalliques insaturés ou des groupes de vinyle sont liés avec un atome de métal par l'intermédiaire de groupe polaire $\left(- \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \right)$

ou de noyau de benzène, nous observons d'autres régularités.

Nous avons montré que les acrylates et méthacrylates des dérivés arylés et alcoylés d'étain, de plomb et de mercure se polymérisaient et se copolymérisaient facilement avec des monomères vinyliques.

De nouveaux composés sont aussi présentés par les styrolènes contenant des métaux.

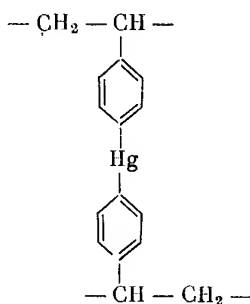
Pour la première fois nous avons synthétisé dans les conditions de réaction de Leebtick et Ramsden les styrolènes contenant le mercure et le plomb. Pour la première fois nous avons étudié la susceptibilité à la polymérisation et copolymérisation et quelques propriétés des styrolènes métalliques suivants:

p-phénylmercurostyrolène
p-styriltriphénylplomb
p-styriltriphénylétain

Ces styrolènes métalliques sont facilement polymérisés avec les monomères vinyliques dans les conditions de polymérisation radicalique.

L'étude de la cinétique de polymérisation montre que les styrolènes métalliques se polymérisent à une vitesse plus grande que le styrolène insubstitué. Selon la stabilité thermique les styrolènes forme la série: Sn $>$ Pb $>$ Hg. En étudiant le processus de polymérisation de *p*-vinylphénylmercure qui présente un organomercure asymétrique on a révélé un phénomène de dis-

proportionation aboutissant à la formation de dérivé divinylique symétrique du diphénylmercure (I) et du diphénylmercure (II). Le *bis-p*-vinyldiphénylmercure (I) spécialement synthétisé se polymérise facilement en donnant un polymère réticulé insoluble qui est infusible jusqu'à 250° C et se décompose à température, supérieure à 250° C, ce qui est suivie par la séparation de mercure métallique. Le polymère I aurait la structure:



Au moyen de l'étude exécutée on a montré que dans les organométalliques insaturés, on observe selon le caractère de liaison de groupe vinylique avec l'atome de métal une différence considérable en aptitude à la polymérisation et en propriétés des polymères et copolymères obtenus.

25X1

Page Denied

Next 25 Page(s) In Document Denied

КООПЕРАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ

М. В. Волъкенштейн
(СССР)

Образование основных биополимеров — белков и нуклеиновых кислот осуществляется в живых организмах или, в немногих известных случаях—in vitro, но при участии нативных веществ, играющих роль затравки. Синтез биополимеров протекает путем поликонденсации активированных мономеров и характеризуется переходом от неупорядоченной системы таких мономеров к практически абсолютной упорядоченности в отношении положения индивидуальных звеньев в образующейся цепи. Поликонденсация биополимеров происходит только в присутствии ферментов, упорядоченность строения цепей определяется наличием некоторой матрицы, на которой протекает реакция.

Физическая теория переходов беспорядок — порядок есть теория кооперативных процессов. Такая теория была развита применительно к процессам кристаллизации, упорядочения бинарных сплавов, намагничивания ферромагнетиков. Как было показано нами, полимерная цепь должна рассматриваться как кооперативная система [1] и теоретическое исследование размеров, дипольных моментов, оптических анизотропий макромолекул и их растяжения должны проводиться только на этой основе [1 — 5]. Кооперативность учитывалась в теории переходов спираль — клубок, открытых Доти [6—8].

В настоящей работе рассматривается статистическая термодинамика редупликационного синтеза дезоксирибонуклеиновой кислоты — ДНК [9—11].

Будем исходить из модели Уотсона и Крика. Первоначальная двойная спираль ДНК состоит из двух цепей, содержащих по N нуклеотидов в каждой. В окружающей среде содержится M молекул нуклеотидтрифосфатов (НТФ), L молекул пирофос-

фата (ФФ) и $N - M - L$ молекул воды. Без ограничения общности предположим, что разрыв водородных связей и разделение двойной спирали происходит с одного из ее концов и к освободившимся звеньям цепи присоединяются новые нуклеотиды, образующие с ними водородные связи. Предположим также, что поликонденсация происходит только в том случае, если к двум соседним звеньям присоединились «подходящие» нуклеотиды (аденин А к тимину Т и гуанин Г к цитозину Ц). Средняя энергия водородных связей между двумя нуклеотидами равна ϵ_2 , энергия, выделяемая при поликонденсации пары нуклеотидов, ϵ_1 . Кооперативность процесса описывается потенциалом

$$V_{j, j+1} = -\epsilon_1 - \epsilon_2 + \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \sigma_j^2 + \epsilon_1 \sigma_{j+1}^2 - \frac{1}{2} \epsilon_2 \sigma_j - \epsilon_1 \sigma_j^2 \cdot \sigma_{j+1}^2 \quad (1)$$

где j — номер звена, к которому присоединяется НТФ, $\sigma_j = 0$, если присоединился «подходящий» нуклеотид, $\sigma_j = 1$, если присоединился «неподходящий» и $\sigma_j = -1$, если звено осталось свободным. При поликонденсации пары НТФ в раствор выделяется одна молекула ФФ [12]. Вычисление статистической суммы (с. с.) системы ДНК — раствор с учетом (1), а также возможности присоединения молекул H_2O , а не нуклеотидов, приводится по методу Изинга, разработанному применительно к теории ферромагнетизма [13]. Расчет дает при

$$n \gg M_1 L \gg N$$

$$Q = K \sum_{z=0}^N (l^D \lambda_{\max})^z = K \frac{(l^D \lambda_{\max})^{N+1} - 1}{l^D \lambda_{\max} - 1}, \quad (2)$$

где

$$K = \left(\frac{N}{N-M-L} \right)^N \left[\frac{4(N-M-L)}{M} \right]^M \left(\frac{N-M-L}{L} \right)^L \times$$

$$\times q_0'^{N-M-L} q'^M q''^L q^{2N} \exp \frac{2\epsilon_1(N-1) + N\epsilon_2}{RT},$$

$$D = \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{RT} + 2 \ln \left(\frac{qq''}{q_F} \frac{M}{4L} \right)$$

Здесь q_0' — с. с. свободной H_2O , q' — свободного НТФ, q'' — свободного ФФ, q — присоединенного нуклеотида, λ_{\max} — максимальный корень уравнения

$$\lambda^3 - \lambda^2(1 + 2e^{B+C} \operatorname{ch} A) + 2\lambda \operatorname{ch} A (e^{B+C} - e^C) = 0, \quad (3)$$

где

$$A = \frac{\epsilon_2}{kT} + \ln \left(\frac{qq''}{q'} \frac{M}{4L} \right) + \ln 3 - \ln \left(1 + \frac{q_0}{q'} \frac{N-M-L}{N} \exp \frac{\epsilon_3}{RT} \right) - \ln L$$

$$B = \frac{2\epsilon_1}{RT}; \quad C = -A + 2 \ln 3 - \frac{4\epsilon_1}{RT}$$

Мы предполагаем, что число молекул нуклеотидов каждого типа в растворе равно $\frac{M}{4}$, q_0 — с. с. связанной молекулы H_2O , L — характеризует гибкость цепи.

При $e^B \gg 1$ корни уравнения (3) имеют вид

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 \cong 1, \quad \lambda_3 \cong e^{B+C+A} + e^{B+C-A},$$

причем $B + C + A < 0$, $|B + C + A| \gg 1$.

При r освободившихся звеньев каждой цепи число присоединенных «подходящих» нуклеотидов равно

$$\bar{l} = r - r \frac{\partial \ln \lambda_{\max}}{\partial C} \quad (4)$$

Одновременно

$$\bar{r} = \frac{\partial \ln Q}{\partial D} \quad (5)$$

Рассмотрим два случая.

1) $B + C - A < 0$, $\lambda_{\max} = \lambda_2$, $\bar{l} = z$. Если $D < 0$, то $\bar{r} \cong 0$, если $D > 0$, то $\bar{r} \cong N$. Редупликация происходит при переходе D через нуль, условие редупликации

$$2\epsilon_1 + \epsilon_2 \geq 2RT \ln \left(\frac{4L}{M} \cdot \frac{q'}{qq''} \right) \quad (6)$$

2) $B + C - A > 0$, $\lambda_{\max} = \lambda_3$, $l = 0$. Если $B + C - A + D < 0$, то $\bar{r} \cong 0$ — двойная спираль сохраняется, а если $B + C - A + D > 0$, то $\bar{r} \cong N$, т. е. происходит денатурация, разделение двойной спирали на две сольватированных цепи. Условие денатурации

$$2\epsilon_3 - \epsilon_2 \geq 2RT \ln \left(\frac{q_0'}{Lq_0} \right) \quad (7)$$

Оба перехода тем более резки, чем больше N [9]. Из уравнения (6) следует, что редупликация ДНК подавляется при увеличении содержания ФФ в растворе. Грубая оценка дает $qq'' \sim 10^{-2}$. Принимая $\epsilon_1 \cong 4$ ккал/моль, $\epsilon_2 \cong 7$ ккал/моль, находим, что редупликация прекращается при $L/M > 7 \cdot 10^2$. Корнберг доводил L/M до 10^2 . При этом редупликация ДНК ещё шла, но с уменьшенной скоростью [12, 14].

При последовательной редупликации ДНК в растворе растет содержание ФФ и уменьшается содержание НТФ. Осуществляется своего рода «обратная связь» — процесс в конце концов прекращается. Допустим, что на некоторой стадии процесса имелось S двойных спиралей ДНК, M молекул НТФ и L молекул ФФ. Максимальное число получающихся двойных спиралей $S + t$ находится из условия минимума свободной энергии. Получаем

$$t = \frac{\left[\frac{M}{4} \frac{qq''}{q'} - L \exp\left(-\frac{2\epsilon_1 - \epsilon_2}{2RT}\right) \right]}{2N \left[\exp\left(-\frac{2\epsilon_1 - \epsilon_2}{2RT}\right) + \frac{qq''}{4q'} \right]}.$$

При тех же значениях постоянных

$$t \cong \frac{M - 15 \cdot 10^{-4} L}{2N}.$$

Выход ДНК должен зависеть от относительного содержания $G + C$ и $A + T$, так как $G + C$ образуют три, а $A + T$ — две водородные связи. Расчет дает

$$[ДНК] \cong [НТФ] - ae^{-\beta x},$$

где

$$x = \frac{[G + C]}{[G + C] + [A + T]}.$$

Из изложенного следует, что редупликация ДНК при митозе живых клеток может быть описана термодинамически и не представляет собой биологической загадки. Приведенные расчеты должны быть дополнены учетом роли неорганических ионов, действие которых, по-видимому, сводится к изменению эффективных значений. Термодинамический расчет показывает, что вероятность «неправильного» присоединения НТФ, не сопровождающегося конденсацией, ничтожно мала.

Однако, основная проблема синтеза ДНК, протекающего как ферментативный процесс, состоит в исследовании его кинетики. Несомненно, что кинетика поликонденсации биополимеров является кооперативной и соответствующие уравнения нелинейны. В настоящее время нами начата разработка кинетической теории.

Биосинтез белка может быть моделирован на той же основе. Недостаток экспериментальных данных не позволяет пока создать модель, являющуюся вполне реалистической. Однако, можно выразить уверенность в том, что основное положение теории — кооперативный синтез на матрице — правильно и в этом случае.

Учет кооперативности может оказаться чрезвычайно важным при исследовании процессов гетерогенного катализа в химии полимеров и низкомолекулярных соединений.

Л и т е р а т у р а

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М. — Л., 1959.
2. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 25, 649, 1955; Физика твердого тела (сборник), 1959.
3. М. В. Волькенштейн, J. Polymer Sci., 29, 441, 1958.
4. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., 27, 2744, 1957.
5. Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Доклад на Симпозиуме, секция II.
6. P. Doty, Coll. Czechoslov., Chem. Commun. Special issue 22, 5, 1957; Rev. Mod. Phys., 31, 107, 1959.
7. J. H. Gibbs, E. A. O. Marzio, J. Chem. Phys., 30, 271, 1959.
8. B. H. Zimm, J. K. Bragg, J. Chem. Phys., 31, 525, 1959.
9. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР (в печати).
10. М. В. Волькенштейн, А. М. Ельяшевич, Докл. АН СССР (в печати).
11. М. В. Волькенштейн, А. М. Ельяшевич, Докл. АН СССР (в печати).
12. A. Kornberg, Rev. Mod. Phys., 31, 200 (1959).
13. C. Newell, E. Montroll, Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953).
14. M. J. Bessman, J. R. Lehman, E. S. Simms, A. Kornberg J. Biol. Chem., 233, 171, 1958.

Summary

The main features of polycondensation of biopolymers — nucleic acids and proteins—can be summarized in the following. The reactions are accomplished with the participation of enzymes and take place on some kind of template. Many facts show that the template for desoxyribonucleic acid (DNA) is a nucleoprotein complex containing DNA and for protein, a complex containing DNA and RNA (ribonucleic acid). The polycondensation process on a template is a cooperative phenomenon essentially determined by the near neighbor interactions of monomers linked by hydrogen bonds to the polymer chains acting as the template. From this and a simple model a statistical theory for the reduplication synthesis of DNA has been developed. The reaction has been shown to start at a certain critical concentration of the monomers in solution, the process being characterized by a specific thermodynamic phase transition.

The following factors have been taken into account: the hydrogen bond energy, the energy of nucleotide polycondensation liberated in a sequence of coupled reactions, the influence of the solvent (water) and the flexibility of the free polymer chain. The calculations are based on the Ising method used in the theory of ferromagnetism. The transition during the reduplication synthesis is the sharper the longer the length of the template chain.

The same treatment can be applied to the statistical-thermodynamics analysis of protein biosynthesis in the form of α -helices (after Pauling and Cori). Polycondensation of amino acids also proceeds by a cooperative mechanism. In this case not only the hydrogen bonds between the amino acids and the template have to be taken into account, but also the intramolecular hydrogen bonds of the resultant α -helix. Also in the case of amino acid polycondensation on a template a sharp transition takes place at a definite monomer concentration (or at a definite temperature).

The kinetics of polycondensation of biopolymers can be treated analogously if we take into account the cooperative character of the process. The corresponding differential equations are nonlinear, but their approximate solution makes it possible to characterize the main features of the process.

The above simple models can be generalized to include the successive biosynthesis of nucleic acids and proteins as a united process.

The same conceptions may be employed in the theory of heterogeneous catalysis.

Résumé

Les particularités essentielles de la polycondensation des biopolymères (acides nucléiques et protéines) consistent à ce, que ces processus s'effectuent avec la participation des ferments ont lieu sur une matrice. A ce qu'il paraît c'est un complexe nucléoprotéique qui sert de matrice pour l'acide desoxyribonucléique (ADRN), ce complexe contient le même ADRN; pour la protéine le rôle de matrice est joué par le complexe, contenant (ADRN) et ARN (acide ribonucléique). La polycondensation sur la matrice est un processus coopératif déterminé essentiellement par une action réciproque des monomères voisins qui sont adsorbés moyennant des liaisons hydrogéniques sur une chaîne polymérique en tant que la matrice. Ces représentations sont placées à la base d'une théorie statistique approximée de

la synthèse de réduplication de l'ADRN. Il a été montré que la formation de l'ADRN se passe à partir d'une certaine concentration critique des monomères en solution comme une sorte de transition de phase thermodynamique. Ici, on a pris en considération les facteurs suivants: l'énergie de liaison hydrogénique, l'énergie émise pendant la polycondensation dans les chaînes des réactions conjuguées, l'influence de solvant, la spécificité chimique, des monomères (nucléotides) et la flexibilité des chaînes polymériques libres. Les calculs sont basés sur la méthode d'Izinge, appliquée dans la théorie du ferromagnétisme. La transition pendant la synthèse de réduplication est d'autant plus brusque que la chaîne polymérique sur la matrice est plus longue. Des idées pareilles ont été prises pour base de l'analyse statistique-thermodynamique de la biosynthèse de protéine sous forme d' α -spirale de Pauling et Kori. La polycondensation des amino-acides s'accomplit également suivant le mécanisme coopératif; dans ce cas il est nécessaire de prendre en considération non seulement des liaisons hydrogéniques entre des amino-acides et la matrice, mais aussi des liaisons hydrogéniques intramoléculaires dans un α -spiral apparaissant.

Dans le cas la polycondensation des amino-acides sur la matrice de même a lieu une transition brusque à une certaine concentration des monomères.

La cinétique de la polycondensation des biopolymères peut être réalisée en partant du compte de «coopérativité» du processus. Des équations appropriées sont nonlinéaires; leur solution approximée permet de caractériser des particularités d'exécution du processus.

Des représentations approximées qui sont données ci-dessus peuvent être généralisées dans le but d'examiner la biosynthèse successive des acides nucléiques et des protéines. Les mêmes représentations analogues peuvent être utilisées pour la théorie de catalyse hétérogène.

25X1

Page Denied

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭФИРОВ α -АМИНОКИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

*К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко,
Н. И. Прохорова, Н. Б. Носкова*
(СССР)

Открытие самопроизвольной поликонденсации эфиров α -аминокислот было по существу первым случаем, когда химику удалось наблюдать синтез пептидной связи вне организма. Несмотря на то, что поликонденсацию эфиров α -аминокислот усиленно изучали еще Курциус [1] и Фишер [2], а позднее Френкель и Качальский [3], каталитическое действие ряда кислотных веществ, таких как хлористый водород, уксусная и пропионовая кислоты, двуокись углерода и др., было сравнительно недавно открыто в нашей лаборатории [4]. Наше внимание в первую очередь привлекло инициирование поликонденсации эфиров α -аминокислот (главным образом глицина и *d*, *l*-аланина) двуокисью углерода. Во-первых, двуокись углерода — это нормальная составная часть атмосферы и она, вероятно, являлась инициатором поликонденсаций эфиров α -аминокислот, описанных другими авторами [1—3]. Во-вторых, эфиры α -аминокислот образуют так называемые карбаматы $RNH_2 \cdot OOCNHR$, родственные карбаматам, которые были постулированы в качестве промежуточных соединений при поликонденсации ангидридов *N*-карбокси- α -аминокислот [5] — процесса, наиболее часто используемого для синтеза высокомолекулярных полипептидов.

Была подробно изучена поликонденсация этилового эфира глицина, так как в этом случае реакция идет с удобной для исследования скоростью, а выход дикетопиперазина сравнительно невелик.

При разных начальных относительных (молярных) концентрациях инициатора и мономера (эфира аминокислоты) $[CO_2]/[Э]$ от 0,005 до 0,16 была изучена кинетика изменения состава поликонденсата (расход мономера, выход дикетопиперазина,

концентрация аминного азота) и рассчитана средняя степень полимеризации пептидной фракции (n_e). Во время реакции мономер расходуется в соответствии с реакцией первого порядка, а константа скорости расхода мономера монотонно растет с увеличением $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$ [6]. Средняя степень полимеризации линейно увеличивается с расходом мономера [7]. Это указывает, что удлинение цепей пептидов происходит вследствие ступенчатого присоединения одного аминокислотного остатка. Концентрация аминного азота в продуктах реакции (после удаления мономера и спирта) при данной величине $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$ остается постоянной. Так как концентрация дикетопиперазина [2] в продуктах реакции при иницировании при помощи CO_2 падает, то изменение концентраций аминного азота, а тем более мономера, происходит больше за счет роста, чем за счет образования новых цепей. Одна из возможных причин этого явления — неравенство скоростей образования дипептида (взаимодействие двух молекул мономера) и удлинения пептидных цепей (взаимодействие мономера с пептидом). На это же указывает также: 1) анализ зависимости константы скорости расхода мономера от $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$ и 2) прямой расчет констант скоростей образования дипептида (k_1) и удлинения цепей пептидов (k_2).

1) Скорость расхода мономера увеличивается пропорционально величине $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$ только при значениях $[\text{CO}_2]/[\text{Э}] \leq 0,07$. В этом случае $k_0 = k$ $[\text{CO}_2]/[\text{Э}] = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. При $[\text{CO}_2]/[\text{Э}] > 0,07$ экспериментальная константа скорости расхода мономера растет значительно медленнее, достигая при $[\text{CO}_2]/[\text{Э}] = 0,16$ величины $7,25 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Так как с ростом $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$ средняя степень полимеризации продуктов реакции падает [7], это было истолковано нами как результат увеличения скорости образования пептидов с ростом длины его цепи. 2) Результаты изучения кинетики поликонденсации, рассмотренные выше, показали, что наибольших различий следует ожидать в скоростях образования дипептида и более длинных пептидов. Поэтому, если в качестве первого приближения считать, что скорость взаимодействия мономера с пептидами $[P]$ не зависит от длины их цепи, можно составить следующие дифференциальные уравнения для скорости расхода мономера $[M]$ (1) и накопления продуктов реакции $[D] + [P]$ (2):

$$-\frac{d}{dt}[M] = k_1[M]^2 + k_2[M][P] \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}[D] + [P] = k_1[M]^2 \quad (2)$$

При подстановке в уравнение (2) экспериментальных данных можно численным методом рассчитать величину $k = 9,34$.

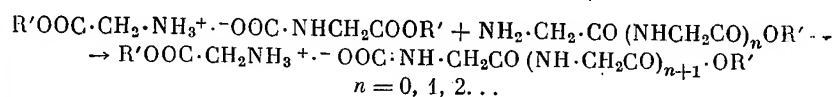
$\cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Эта величина является средней для $[\text{CO}_2]/[\text{Э}] = 0,02, 0,04 \text{ и } 0,08$ (с точностью до $\pm 5\%$). Это хорошее совпадение и сравнительно высокая точность обусловлены, вероятно, тем, что составление уравнения (2) не связано ни с какими предположениями о зависимости скорости взаимодействия мономера с пептидами от длины их цепей. Произвольность этого предположения, использованного при составлении уравнения (1), позволило дать лишь оценку величины k_2 с точностью до $\pm 25-30\%$. Для $[\text{CO}_2]/[\text{Э}] = 0,02, 0,04 \text{ и } 0,08$, отношение констант скоростей $k_1/k_2 = 112, 81 \text{ и } 69$. Систематическое уменьшение рассчитанных величин k_2 с ростом $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$, вероятно, связано с падением в этом случае величины n_e . Для прямого доказательства автокаталитического ускорения реакции ее продуктами были проведены опыты по изучению кинетики изменения состава продуктов реакции добавлением пептидов; хотя некоторое ускорение и наблюдалось, оно было сравнительно невелико; так как каталитический эффект двуокиси углерода выражен значительно сильнее, чем влияние добавления соответствующих количеств пептидов. Поэтому была изучена кинетика поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии пептидов с разной длиной цепей без добавления двуокиси углерода [8]. В отсутствие двуокиси углерода реакция распадается на две стадии, аналогично двум стадиям при поликонденсации ангидрида N-карбокси- γ -бензил-L-глутамата [9]. Добавление пептидов сокращает длительность первой стадии реакции, не влияя на константу скорости расхода мономера, и несколько увеличивает скорость расхода мономера во второй, более быстрой стадии. Эти данные могут служить прямым доказательством автокаталитического характера поликонденсации эфиров α -аминокислот.

В дальнейшем нами было изучено также влияние добавления спирта на скорость самопроизвольной поликонденсации этилового эфира глицина (в отсутствие двуокиси углерода). В отличие от предыдущих случаев ускорение расхода мономера наблюдалось как в первой, так и во второй стадиях реакции. Следовательно, образующийся во время поликонденсации спирт также может явиться одним из катализаторов реакции.

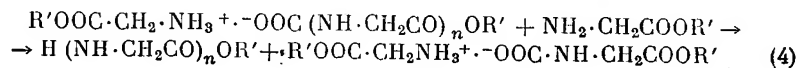
Изучение особенностей расхода мономера при разных величинах $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$ показало, что в начале реакции имеется быстрая стадия, во время которой на каждый эквивалент CO_2 связывается два эквивалента мономера [6]. Наиболее вероятным продуктом реакции в этой первой быстрой стадии является так называемый симметричный карбамат $\text{R}'\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{OOC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}'$, который, по-видимому, представляет собой промежуточное активное соединение, в котором активирование карбоксильной группы может создать благоприятные условия для

протекания аминолитической реакции — т. е. поликонденсации.

Изучение кинетики расхода мономера и состава продуктов реакции показало, что ход реакции не зависит от того, каким способом создана исходная реакционная система — непосредственным добавлением карбамата или введением соответствующего количества двуокиси углерода [6, 10] (это, однако, справедливо лишь для малых величин $[\text{CO}_2]/[\text{Э}]$ [11]). Инициирование поликонденсации этилового эфира глицина ангидридом N-карбоксиглицина [12] показало, что в основном сохраняются те же кинетические закономерности и получаются те же продукты, как и при инициировании при помощи CO_2 или карбамата. Взаимодействие N-карбонового ангидрида с избытком эфира аминокислоты приводит к образованию так называемого несимметричного карбамата эфира дипептида [13]. Образование этого продукта, вероятно, является первой стадией поликонденсации при инициировании ангидридом. В связи с тем, что скорость реакций и состав их продуктов одинаковы, независимо от способа инициирования; было сделано предположение о том, что рост пептидных цепей проходит через стадию образования несимметричных карбаматов [14].



Регенерация симметричного карбамата $[\text{P}_1^*]$ и образование свободных пептидов, вероятно, происходит путем взаимодействия несимметричного карбамата $[\text{P}^*]$ с мономером



В связи с предложенным механизмом поликонденсации эфиров α -аминокислот дифференциальное уравнение расхода мономера имеет вид

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = [\text{M}] \cdot \{(k' - k'')[\text{P}_1^*] + k[\text{P}^*]\}, \quad (5)$$

где k' и k'' константы скорости взаимодействия мономера с симметричным и несимметричным карбаматами. Предполагается, что k'' не зависит от длины цепи пептида. В зависимости от соотношения между k' и k'' разные реакции [реакция (3) или (4)] могут быть определяющими скорость поликонденсации. Этими различиями в относительной устойчивости карбаматов могут объясняться особенности кинетики поликонденсации эфиров

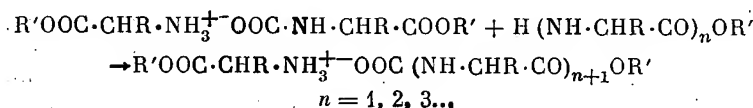
аланина в присутствии двуокиси углерода [4], его симметричного карбамата [15] и ангидридов N-карбоксиглицина и *d,l*-аланина.

Л и т е р а т у р а

1. T. Curtius, Ber., 16, 753, 1883; 37, 1284, 1904.
2. E. Fischer, Ber., 39, 530, 1906.
3. M. Frankel, E. Katchalski, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2264, 1942.
4. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 663; 1955, 1112.
5. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford. Proc. Roy. Soc. 223, 495, 1954.
6. Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1328.
7. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1453.
8. Н. Б. Носкова, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 935.
9. P. Doty, R. Zundberg. J. Amer. Chem. Soc., 78, 4810, 1956, 79, 396, 1957.
10. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко, Докл. АН СССР, 124, 105, 1959.
11. Ю. И. Хургин, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 943.
12. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 1500.
13. L. J. Bailey, J. Chem. Soc., 1950, 3461.
14. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 642.
15. К. Т. Порошин, Н. И. Прохорова, Ю. И. Хургин, Высокомолек. соед., 1, 907, 1959.

Summary

Polycondensation of the esters of α -aminoacids is initiated by a number of acidic substances. The formation of intermediates between the initiator and the ester facilitates activation of the ester group in the aminolytic formation of the peptide link. Such activation has been revealed on the example of the polycondensation of ethyl glycinate in the presence of carbon dioxide where the active intermediate is the symmetric carbamate $R'OOC \cdot CHR NH_3^+ \cdot OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$. The formation of peptide bonds proceeds through the stage of asymmetric carbamate formation



On decomposition of the asymmetric carbamate the peptide increases in length by one amino acid residue and CO_2 is evolved, being accompanied by regeneration of the symmetric carbamate. In the presence of excess ester the formation of a dipeptide ester takes place during the reaction, initiating new chains. Owing to this the mean degree of polymerization of the polypeptides ($n = 4-7$) is not large and the yield of diketopiperazine increases.

A study of the kinetics of monomer (M) consumption and changes in the composition of the products indicates that the rate of dipeptide formation is less than the rate of addition of M to the peptides.

The numerical solution of the differential equation for the rate of accumulation of reaction products: peptides (P) and diketopiperazines (D) $d/dt (D-P)/dt = M^2$ gave a value of $k_1 = 9.34 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (with an accuracy of 2% for various initial concentrations of the initiator I/M) for the rate constant of peptide formation.

The reaction order of monomer consumption was experimentally found equal to unity, i. e., $-dM/dt = k(M)$. The differential equation for the consumption of the monomer is of the form:

$-dM/dt = k_1 M^2 + k_2 M_p$ where k is the experimental rate of monomer consumption and k_2 the rate constant for monomer addition to the peptide. The latter is to a first approximation independent of the length of the peptide. The substitution of the numerical values of k and k_1 in the equation $k = k_1 (M) - k_2 X(P)$ made it possible to estimate the value of $k_2/k_1 = 30 - 110$ (with an accuracy of up to 15%).

If one takes into account the part played by carbamates in the polycondensation of the esters the rate of consumption of the monomer will be described by the equation:

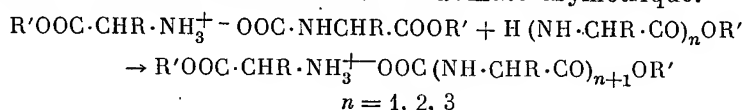
$$-dM/dt = k'IM.$$

where I is the initiator (carbamate) content and k' the rate constant of decomposition of the unsymmetric carbamate. This leads to a pseudo first order of monomer consumption and proportionality of the rate constant of the monomer to the initial carbamate concentration, which actually is observed for small values of I/M. The fall in value of the quantity $k/(I/M)$ observed for large values of I/M is associated with dependence of the rate of interaction between monomer and peptide on the length of the latter.

A discussion of the data led to an interpretation of the reaction of polycondensation of the esters of α -amino acids (in the first place of glycine and alanine) as an autocatalytic process of the stepwise growth of peptide chains at the terminal amino group.

Résumé

La polycondensation des esters d' α -aminoacides est amorcée par une série de substances à caractère acide. La formation des composés intermédiaires entre l'initiateur et l'ester d' α -aminoacide favorise l'activation de groupe estérifié à la réaction de formation aminolitique de liaison peptidique. Cette activation a été trouvée dans l'exemple de polycondensation d'ester éthylique de glycine en présence de gaz carbonique où le carbamate symétrique est un composé intermédiaire actif $R'OOC.CHR.NH_3^+-OOC.NH.CHR.COOR'$. La formation des liaisons peptidiques passe le stade de formation de carbamate asymétrique.



Par suite de clivage du carbamate asymétrique la peptide s'allonge d'un reste aminoacide et on observe le dégagement de CO_2 ce qui est suivi par la régénération de carbamate symétrique. En présence d'excès d'ester d' α -aminoacide pendant la réaction se forme l'ester de dipeptide qui donne le début pour d'autres chaînes. A cette cause le degré moyen de polymérisation des peptides est relativement bas ($n = 4-7$) et le rendement de dicétopiperazine s'accroît.

L'étude de la cinétique de dépense de monomère (M) et de variation de composition des produits de réaction indique que la vitesse de formation de dipeptide est moindre que la vitesse d'addition du monomère aux peptides.

La solution numérique de l'équation différentielle de vitesse d'accumulation des produits de réaction: peptides (P) et dicétopiperazine (D) $\frac{d}{dt}(D-P) = M^2$ a permis de calculer la constante de vitesse de formation de dipeptide $k_1 = 9,34 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1} \text{ mol.}^{-1}$ (précision de 2% pour diverses concentrations d'initiateur I/M).

L'ordre de vitesse de dépense de monomère trouvé expérimentalement est égal à 1 soit $-dM/dt$ envers (M). L'équation différentielle de dépense de monomère a une forme

$$-\frac{dM}{dt} = k_2 M^2 + k_1 M.$$

ou k_1 est la constante exp. de vitesse de dépense de monomère; k_2 est la constante de vitesse d'addition de monomère à peptide, qui à la première approximation ne dépend pas de longueur de peptide.

La mise des valeurs numériques k et k_1 dans la relation $k = k_1(M) - k_2X(P)$ a permis de calculer la valeur $k_2/k_1 = 30-110$ (à 15% près).

Si considérer le rôle des carbamates dans la polycondensation des esters d' α -aminoacides la vitesse de dépense de monomère est décrite par l'équation:

$$-\frac{dM}{dt} = k' I.M.$$

ou I contenu de l'initiateur (carbamate) et k' constante de vitesse de décomposition de carbamate asymétrique. Il en résulte l'ordre pseudo-premier de dépense de monomère et la proportionnalité de constante de vitesse de dépense du monomère pour la concentration initiale de carbamate, observée pour de petites valeurs I/M . La diminution observée de valeur $k/(IM)$ dans le cas de grands I/M est due à la dépendance de vitesse d'interaction du monomère avec la peptide par rapport à sa longueur.

La discussion des données obtenues permet d'expliquer le procès de polycondensation des esters d' α -aminoacides (premièrement, glycine et alanine) comme procès autocatalytique d'allongement graduel des liaisons peptidiques le long du groupe amine termineux.

ON THE BEHAVIOUR OF MIXED FURFURAL-FORMALDEHYDE PHENOPLASTS

J. A. Mikes
(Hungary)

There is a tendency in the plastics industry to find new sources of raw materials for thermosetting moulding compositions. During the past ten to twenty years the melamine-condensates, polyester resins, silicones, and the mixed polymers have endangered the hegemony of phenolics and ureaformaldehyde resins. Most of these competitive products differed in mechanical, electrical, or chemical behaviour from the phenolics, while others tended only to replace or to enlarge the production of the phenol-formaldehyde, or urea-formaldehyde mouldings, which have been well established industry.

This paper deals with a mixed compound having the well known characteristics of phenolic resins, and consisting of phenol-homologues from lignite-tar and furfural from agricultural wastes.

Condensates of phenol-homologues and formaldehyde

According to the general knowledge about phenoplasts, the structure of the cured resin depends on the «functionality» of the monomers. It is realized, that phenol-homologues undergo a formaldehyde condensation only in their ortho- and para-positions. It is understood, that phenol, m-cresol, sym. 3-5-xylene etc. condensing with formaldehyde to a three dimensional network, are trifunctional; ortho- and para-cresol, 2-3, 3-4, and 2-5 xylenols producing linear molecular chains, are bifunctional; and 2-6, or 2-4 xylenols are monofunctional, stopping the propagation of the chains. Mesityl, 2-4-6 trimethylphenol, is considered to provide no condensation reaction with formalde-

hyde, having a so-called zero-functionality. However, reactions have been found, where monofunctional homologues produced a molecular chain [1—4] and, what is even more interesting, mesitol produced a dimeric condensate [5] with formaldehyde. Structures of such products are shown in the scheme.

To explain such «extraordinary» behaviour, extraordinary circumstances must be provided for these reactions. With other words, the rule of functionality is valid only under the general circumstances of the present phenoplast-industry, where some of the possible ways of a simultaneous reaction-group are favoured. Other circumstances produce other types of reactions, with different intermediates and special cured resins [6—10], differing from the common phenol-formaldehyde resin.

Furfural resins

Furfural as condensing agent has like formaldehyde two aldehyde-functional possibilities, yet the way in which this heterocyclic aldehyde acts is highly different in the curing stage: there is a possibility of splitting one C = C double bond and starting a new difunctional cross linking reaction, or splitting two C = C double bonds, thus starting a further tetrafunctional reaction, which greatly help the formation of three-dimensional networks. On the other hand the mechanical strength of the very dense network, is lowered, the product becoming a brittle mass without any elasticity. For this reason the industrial application of furfural condensates is limited.

Phenolhomologue-furfural resins

Theoretically the disadvantages of phenolhomologue condensates and for furfural-resins might compensate each other. By mixing the two types of products, or by preparing them simultaneously, excellent products have been expected, concerning both their mechanical strength, thermostability and elasticity. Yet the experimental facts did not fulfill these hopes.

A phenol-furfural resin containing $\frac{3}{6}$ parts of furfural, showed all the disadvantages of furfural resins. Adding less furfural to the reaction mixture, the cross-linking reaction is incomplete. Condensing phenols with a furfural-formaldehyde mixture, unhomogeneous products are obtained, because of the difference of the rates of a furfural-condensation and that of a formaldehyde reaction: formaldehyde is occupying the more reactive places. When the slower-reacting furfural is first condensed, the reaction mixture, to accomplish the formaldehyde-reaction, is to

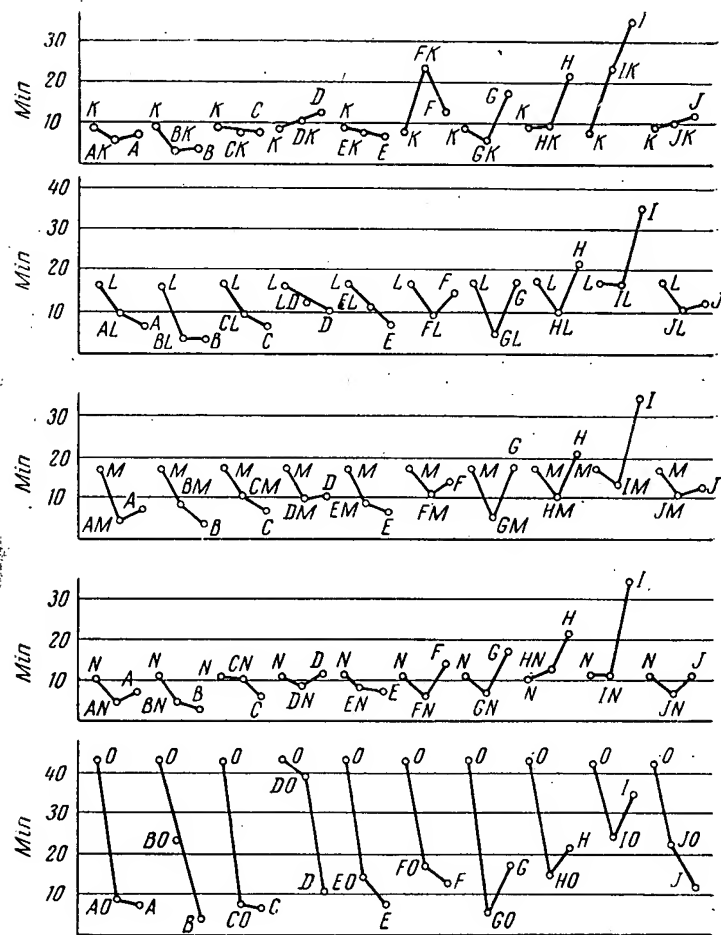


Fig. 1 Curing time of formaldehyde- and furfural-phenoplast resins and of their 1 : 1 mixtures.

Formaldehyde resins: A — phenolic novolac; B — phenolic resole; C — m-p-cresolic novolac; D — m-p-cresolic resole; E — o-cresolic novolac; F — o-cresolic resole; G — p-cresolic novolac; H — p-cresolic resole; I — xylanolic novolac; J — xylanolic resole. Furfural resins: K — phenolic condensate; L — m-p-cresolic condensate (DAB IV); M — o-cresolic condensate; N — p-cresolic condensate; O — xylanolic condensate (natural mixture of homologues).

be heated for such a long time, that crosslinking of furfural might occur.

In our experiments we prepared mixed furfural-formaldehyde type phenoplasts, condensing different phenolhomologues with different aldehydes. The resins were cured, mechanical, electrical and thermal data were measured, both with pure cured

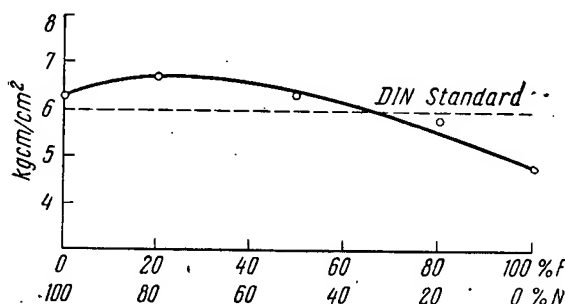


Fig. 2. Impact strength values of mouldings; mixtures of phenolic formaldehyde and furfural condensates. *F*: Furfural-phenol resin, *N*: phenolic novolac resin.

resins and with moulding powder compositions, the resin components of which were single condensates and mixtures of such materials.

We succeeded in preparing mixed products, with fair mechanical, elastic, and thermal data, the resins having a homogeneous and optimal network, by condensing first a formaldehyde-type phenoplast to its «A» stage, at the same time preparing a phenol-furfural «A» — stage resin, mixing the two intermediates and curing the mixture together, after having compounded them with fillers, dyestuffs, and other auxiliaries.

From the point of view of the moulding industry, the physical data of a phenoplast present only a part of its qualification, the moulding characteristics, first of all the moulding time are not less important. To evaluate the rate of cure, formaldehyde and furfural condensates of different phenols were prepared in the A-stage, and time the necessary for the resin becoming brittle was measured in a bath of 160°. The results of individual condensates were compared with similar data of the corresponding resin-mixtures. Only three out of the 50 investigated mixtures needed longer curing times than the component resins, whereas twenty tests cured faster than any of the component resins. Fig. 1 shows the results of the curing tests. The first value in every group of three represents the curing time of the furfural resin,

the third that of the formaldehyde resin, while the one in between stands for the time needed for the curing of a mixture (1 : 1) of the former two.

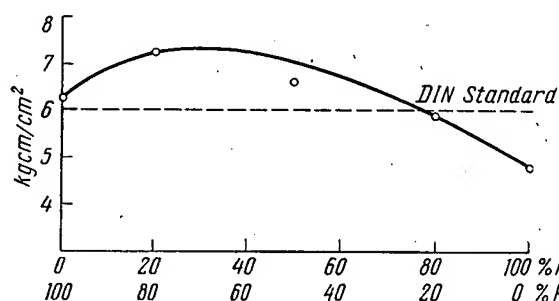


Fig. 3. Impact strength values of mouldings: mixtures of o-cresol-formaldehyde and phenol-furfural resins. *F*: Furfural-phenol resin, *R*: o-cresolic resole component.

Moulding powders were prepared by mixing the formaldehyde-type and the furfural-type A-stage resins with wood-flour and other moulding-powder components, so, that the resin-content of

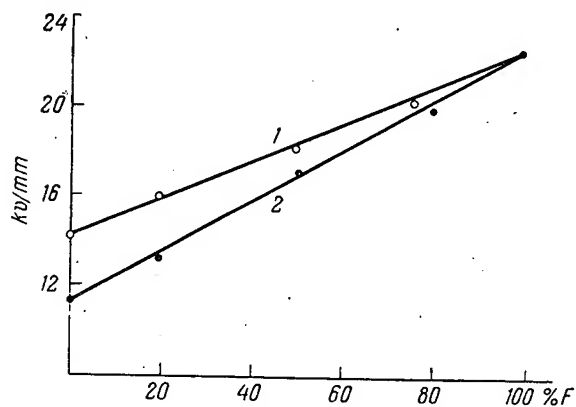


Fig. 4. Electrical strength of phenoplastic mouldings

1. Mixtures corresponding to those in Fig. 2;
 2. Mixtures corresponding to those in Fig. 3.
- F*: Phenol-furfural resin.

the product was 47,5%. The mechanical data when plotted against the formaldehyde/furfural ratio showed a maximum, while the electrical strength changes linearly with the composition. Figs. 2 and 3 represent changes of impact strength of phenol-furfural and phenol-formaldehyde, as well as phenol-furfural and

ortho-cresol formaldehyde resin mixtures, respectively. Fig. 4 shows the change of electrical strength data of the same mouldings. The measurements were carried out according to the DIN specifications.

A special advantage of the investigated moulding powders was the good flow during the first seconds after the mould had been closed, which enables the moulder to produce precise complicated forms. The powder passes rapidly through the B-stage and becomes cured.

Discussion

The above-mentioned process and the results obtained can be summarized as follows:

1. Homogeneous formaldehyde-furfural mixed phenoplasts were obtained by mixing A-stage formaldehyde phenoplasts with A-stage furfural phenoplasts and curing the mixture in a separate step [11].

2. Phenol homologues, which are known as poor resin-forming components, were incorporated in phenoplast compositions according to our method. The slow cure, as well as the bad mechanical and electrical data of these homologues were eliminated as a result of the modifying effect of the furfural-formaldehyde resins.

3. With the above-mentioned method a new effect was observed consisting in a high rate of cure of phenoplast mixtures, compared with that of the component resins.

4. Higher impact strength values might be obtained with these mixtures, than are usual with the component materials.

5. The method allows the partial replacement of o formaldehyde by furfural, which offers a possibility of enlarging the raw material sources of phenoplasts.

In order to give a possible explanation of these effects we suggest the following consideration:

The furfural-parts of the condensed macromolecule form something like a skeleton for the formaldehyde-parts, or in the contrary: the formaldehyde-parts act as intramolecular softeners for the furfural-parts. This gives the possibility of using homologues with poor resin-forming properties.

The good mechanical data might be explained by the balanced periodical occurrence of highly crosslinked and linear sections in the macromolecule, the former producing resistance against pressure and flexure, the latter giving elasticity to the product. The utmost homogeneity of the product is however the chief requirement for good results.

The short curing time may be based upon the different reaction-rates and the reaction-heat. In the mould a quick condensation

occurs with formaldehyde, accelerated by hexamethylenetetramine. The evolved heat initiates the polymerization of the furan-rings, producing more heat, thus promoting curing of the whole mass. In some cases accelerators could be helpful for initiating the furan-reaction [12], but generally this was unnecessary. As ultimate reason of the effect we might assume an interaction between the two different types of reactions, each of which improve the rate and the result of the other one.

References

1. F. J. Walker, Formaldehyde, N. Y. Reinhold, 165—166, 1944.
2. V. Bär, Magy. Szab. 142, 178, 39/c., 1952.
3. E. G u n d e r m a n n, Chem. Technik, 5, 40, 1953.
4. F. S. G r a n g e r, Industr. Engng. Chem., 24, 442, 1932.
5. R. W e g l e r, E. R e g e l, Makromolek. Chem., 9, 1, 1952.
6. N. J. L. M e g s o n, J. Soc. Chem. Ind., 52, 422T, 1933.
7. W. G. M u s t y, S. R. F i n n, J. Appl. Chem., 1, 182, 1951.
8. F. U l l m a n n, K. B r i t t g n e r, Ber., 42, 2539, 1909.
9. N. J. L. M e g s o n, A. A. D r u m m o n d, J. Soc. Chem. Ind., 49, 251T, 1930; M. K o e b n e r, Angew. Chem., 46, 251, 1933.
10. K. H u l t s c h, Ber., 74, 898, 1533, 1539, 1941; 75, 106, 363, 1942.
11. J. A. M i k e s et al. Hung. Pat., 145647, 1953.
12. C. H. B r o w n, Industr. Engng. Chem., 44, 2673, 1952.

Автореферат

Отверждение фенольных смол зависит от наличия в фенольном кольце реакционноспособных атомов водорода. Обычно считают, что такие реакционноспособные атомы водорода находятся в *орто*- и *пара*-положениях.

Фенопласты как состоящие из одинаковых структурных единиц, так и смешанные, имеющие не более двух реакционноспособных атомов водорода на молекулу мономера, обычно образуют только линейные цепи, без каких-либо поперечных сшивок.

При конденсации фенола с фурфуролом проявляется тенденция к сшиванию таких линейных гомологов, так как помимо наличия бифункциональной альдегидной группы в фурановом кольце имеется от двух до четырех реакционных точек (в соответствии с характером реакции).

В результате процесса поперечного сшивания, сопровождающегося образованием хрупких продуктов, возникают трудности в промышленном применении фенол-фурфурольных смол.

Сделана попытка получить фенопласты с хорошими техни-

ческими свойствами сочетанием фурановых смол, которым свойствен эффект поперечного сшивания, с плохо отверждающимися, мало реакционноспособными смолами на основе гомологов фенола.

При конденсации фурфурола с *o*-крезолом были получены плохие результаты, так же как для различных ксиленол-фурфурольных смол.

Попытка провести конденсацию, используя смесь фурфурола с формальдегидом, также оказалась неудачной, поскольку наиболее быстро реагирующий компонент блокировал более реакционноспособные центры, чем затруднялось вступление в реакцию оставшегося компонента. Полученный продукт был неоднородным и содержал включения как однокомпонентных продуктов конденсации, так и неконденсированных продуктов.

Эффективный метод решения проблемы, найденный автором, заключается в том, что крезол-фурфурольная смола на стадии А смешивается с формальдегидной смолой на этой же стадии. Дальнейшая конденсация и отверждение проводится с полученной гомогенной смесью.

Были определены следующие показатели отвержденных или плавких смол: термостойкость, ударная прочность, пробивное напряжение и время отверждения (время, необходимое для превращения смеси в хрупкую массу при нагревании в бане при 160°).

Произведенная оценка 50 смесей показала, что в 23 случаях время отверждения смеси было короче, чем для любой из составляющих смол, в 13 случаях была найдена почти линейная зависимость от состава смеси и только в 1 случае для отверждения смеси требовалось больше времени, чем для компонентов в отдельности. Изменение диэлектрических свойств происходит в линейной зависимости от состава, кривая механической прочности имеет максимум.

Поскольку темный цвет, спитая структура и нерастворимость полученных продуктов не позволяют провести точное исследование изменений структуры, то изменение характеризуется одновременно протекающими совместными реакциями различных типов, в которые вовлекаются мономеры, промежуточные продукты и реакционная среда. В связи с этим исключается возможность модельных опытов, проводимых в хорошо изученных и простых условиях. Полученные на основании данной работы продукты используются в промышленности в течение года с целью устранения временных затруднений с сырьем.

Résumé

Le durcissement des résines phénoliques dépend de la présence dans le noyau de phénol des atomes réactionnels d'hydrogène. D'habitude on croit que les atomes actifs pareils de l'hydrogène se trouvent en ortho- et para-positions.

Les phénoplastes, composés d'unités structurales uniformes, aussi bien que mixtes, comportant deux, pas plus, atomes d'hydrogène par molécule de monomère, forment en général seulement les chaînes linéaires sans réticulations transversales quelconques.

Dans la condensation du phénol avec le furfurole a lieu la tendance à la réticulation de ces homologues linéaires car outre la présence du groupe aldéhydique bifonctionnel dans le noyau furanique il y a 2—4 points réactionnels (conformément au caractère de la réaction).

Par suite du processus de réticulation transversale, suivi par la formation des produits cassants, les difficultés dans l'utilisation industrielle des résines furfurole-phénoliques apparaissent.

On a fait une tentative d'obtenir des phénoplastes ayant de bonnes propriétés techniques par la combinaison des résines furaniques auxquels est propre l'effet de réticulation transversale avec des résines à mauvais durcissement et à faible réactivité à base des homologues de phénol.

En condensant le furfurole avec le crésol-ortho on a obtenu de mauvais résultats, ainsi que pour diverses résines xylénol-furfuroliques.

Une tentative d'effectuer la condensation en utilisant le mélange du furfurole avec le formaldéhyde s'est trouvé également malheureux puisque le constituant le plus actif a bloqué les centres plus actifs ce qui gênait l'engagement dans la réaction du constituant resté.

Le produit obtenu était hétérogène et contenait les insertions aussi bien des condensats à un constituant que des produits non-condensés.

La méthode efficace de solution du problème trouvée par l'auteur consiste en ce que la résine furfurole-crésolique au stade A est mélangée avec la résine formaldéhydique au même stade.

La condensation ultérieure et le durcissement dont effectués avec le mélange homogène obtenu.

On a déterminé les indices suivants des résines durcies, ou fusibles: stabilité thermique, résistance à choc, tension de rupture et temps de durcissement, temps nécessaire pour la transformation du mélange en masse cassante (lors du chauffage dans le bain à 160°C).

L'appréciation effectuée pour 50 mélange a montré que dans 23 cas le temps de durcissement du mélange était plus court que

pour toute résine composante; dans 13 cas on a trouvé une dépendance presque linéaire de la composition du mélange; et seulement dans 1 cas il nécessitait plus de temps que pour les constituants, séparés. Le changement des propriétés diélectriques se produit en dépendance linéaire envers la composition, la courbe de résistance mécanique a le maximum.

Comme la couleur foncée, la structure réticulée et l'insolubilité des produits obtenus ne permettent pas d'étudier exactement le changement de structure, le changement est caractérisé par les réactions mutuelles simultanées de plusieurs types auxquelles sont entraînés les monomères, les intermédiaires et le milieu réactionnel. A cette occasion est exclue la possibilité des expériences-modèles exécutées dans les conditions simples et bien étudiées. Les produits obtenus sur la base du travail donné sont utilisés par l'industrie depuis une année pour remédier des difficultés temporaires relatives aux matières premières.

О ГЕТЕРОГЕННОМ МЕТОДЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

М. С. Акутин, Л. А. Родивилова
(СССР)

Линейные полиамиды, необходимые для производства пластических масс и волокнообразующих материалов, обычно получают конденсацией дикарбоновых кислот с диаминами в гомогенной системе. При этом необходимо соблюдение строго определенных условий (предварительное получение соли диамина и дикарбоновой кислоты для обеспечения эквимолекулярного соотношения реагентов, чистота исходного сырья, строгое соблюдение температурного режима, отсутствие кислорода, применение в процессе поликонденсации давления и вакуума), что приводит к усложнению аппаратурного оформления. Нарушение указанных условий приводит к протеканию деструктивных процессов при конденсации в расплаве, в результате чего гомогенный метод дает возможность получить полимеры со сравнительно невысоким молекулярным весом (15000—25000) [1—4].

В настоящее время начинает получать широкое распространение принципиально новый метод поликонденсации — гетерогенный метод поликонденсации или метод конденсации на «границе раздела двух несмешивающихся фаз», основанный на взаимодействии галоидангидридов двухосновных кислот с соединениями, содержащими активный атом водорода в функциональных группах — OH , — NH_2 , — SH во взаимнонесмешивающихся растворителях с образованием полимера на «границе раздела фаз» [5]. Впервые гетерогенный метод поликонденсации был применен Эйнгорном в 1898 г. при получении поликарбонатов во взаимнонесмешивающихся растворителях при взаимодействии дифенолов с фосгеном [6]. С успехом гетерогенный метод поликонденсации был применен рядом исследователей (Уитбеккером, Мага, Кониксом и др.), получив-

шими указанным методом ряд полимеров конденсационного типа [7,8].

В настоящем сообщении представлены результаты работ по изучению условий протекания гетерогенной поликонденсации, а также показана возможность получения гетерогенным методом новых полимеров, содержащих гетероатомы (P, S и др.) в основной цепи полимера.

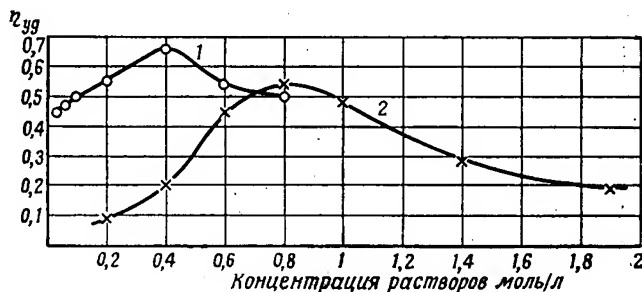


Рис.1. Влияние концентраций растворов на удельную вязкость полигексаметиленсебацинамида

1 — без учета коэффициентов распределения, 2 — с учетом коэффициентов распределения.

Были изучены условия получения гетерогенным методом полиамидов из дихлорангидридов алифатических и ароматических дикарбоновых кислот с первичными и вторичными диаминами.

Исследовалось влияние следующих факторов: температуры и продолжительности поликонденсации, концентрации растворов реагентов, природы растворителя, скорости извлечения полимера, соотношения реагирующих компонентов и пр. Для оценки физико-химических свойств полиамидов, полученных гетерогенным методом, определяли удельную вязкость 0,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле, температуру плавления, полидисперсность, а также изучали некоторые физико-механические свойства.

Исследованиями установлено, что на величину молекулярного веса полимера большое влияние оказывают концентрации растворов реагентов, что наглядно представлено на рис. 1. При этом немаловажное значение имеют коэффициенты распределения диамина в воде и дихлорангидридов в органическом растворителе. В зависимости от выбранных концентраций возможно получать полимер в виде мелкодисперсного порошка, а также в виде пленкообразной ленты.

При получении ряда полимеров на границе раздела фаз большое значение имеет природа растворителя. В случае получения

полиамидов действие растворителей сказывается в основном на дисперсности полученных порошкообразных материалов, а величина молекулярного веса при оптимально выбранных соотношениях и условиях проведения реакции практически остается постоянной (рис. 2).

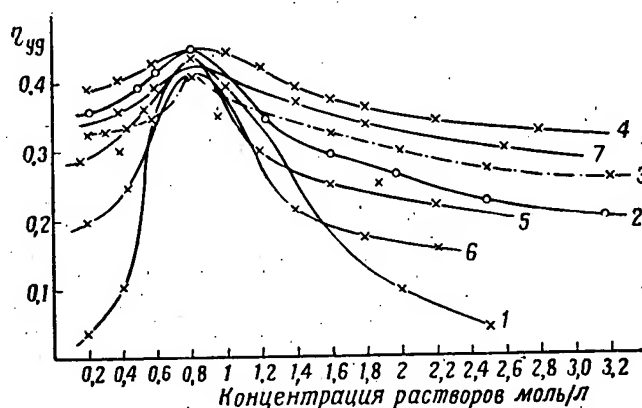


Рис. 2. Влияние природы растворителя на удельную вязкость полигексаметиленадипинамида

1 — бензол; 2 — ксилол; 3 — толуол; 4 — хлорбензол; 5 — дихлорэтан; 6 — хлороформ; 7 — петролейный эфир

Эквивалентное соотношение реагирующих компонентов сохраняется на границе фаз даже в том случае, если система обеих фаз и не находится в равновесном состоянии. Как показали исследования, избыток до 100 мол.% одного из реагирующих компонентов практически не оказывает влияния на величину молекулярного веса образующегося полимера.

Для осуществления гетерогенной поликонденсации не требуется специального оборудования, а условия проведения реакции чрезвычайно просты. Полимеры с молекулярным весом 15000—20000 можно получить в обычном лабораторном станке (см. рис. 3) при обычной комнатной температуре.

Исследования показали, что реакция дихлорангидридов с диаминами во взаимнонесмешивающихся растворителях сможет протекать при температурах близких к 0°. Однако оптимальной температурой при гетерогенной поликонденсации является температура не выше 15—20°.

Образование полимера при гетерогенной поликонденсации происходит практически мгновенно на разделе двух фаз. Большое значение при этом имеет метод извлечения полимера с границы раздела фаз. Нами изучены условия получения полиами-

дов методом перемешивания, а также методом непрерывного извлечения с границы раздела фаз (рис. 4). При этом изучались как скорость перемешивания, так и скорость извлечения

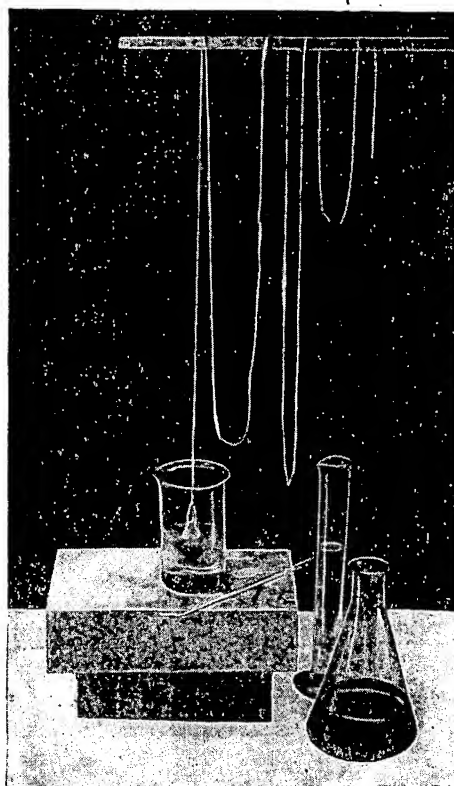


Рис. 3. Получение полиамидов методом на границе раздела фаз в лабораторных условиях

полимера. Установлено, что в зависимости от применяемого метода, при прочих равных условиях, меняется выход полимера (рис. 5), а также величина молекулярного веса полимера (рис. 6), что вполне закономерно, если учитывать механизм реакции при гетерогенной поликонденсации.

Поскольку реакция гетерогенной поликонденсации протекает практически мгновенно, большое значение имеет скорость извлечения полимеров с границы раздела фаз (рис. 7). Изменяя скорость введения реагентов в гетерогенную систему, а также

скорость извлечения полимеров, мы получили полигексаметиленсебацинамид с молекулярным весом до 80000 и более. Факторами, препятствующими росту цепи полимера, являются монофункциональные соединения, а также сама пленка полимера. Метод гетерогенной поликонденсации открывает большие возможности получения термостойких полимеров с

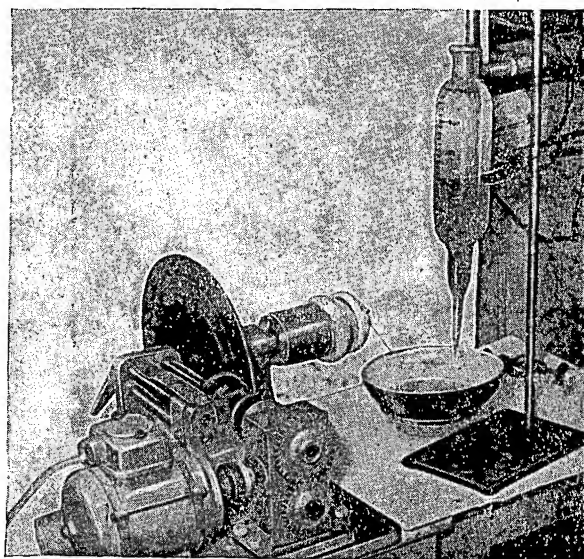


Рис. 4. Получение полиамидов методом непрерывного извлечения с границы раздела фаз

т. пл. $350-400^{\circ}$ и выше, что невозможно осуществить методом поликонденсации в расплаве, так как большинство полимеров данного типа разлагаются задолго до температуры плавления.

Получение ряда ароматических и ароматическо-алифатических полиамидов представлено на рис. 8. Этим методом можно получить новые типы как полимеров, так и низкомолекулярных соединений, содержащих гетероатомы в основной цепи. Так, методом гетерогенной поликонденсации впервые получены фосфорсодержащие полимеры на основе хлорокиси фосфора и гексаметилендиамина с температурой плавления $200-220^{\circ}$.

На основании данных элементарного анализа, включающего определение содержания фосфора, хлора и азота в полимере,

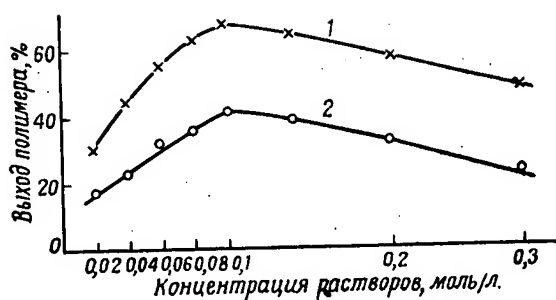


Рис. 5. Зависимость выхода полигексаметиленсебацинамида от способа получения полимера на границе раздела фаз
1 — при перемешивании гетерогенной системы, 2 — при непрерывном извлечении

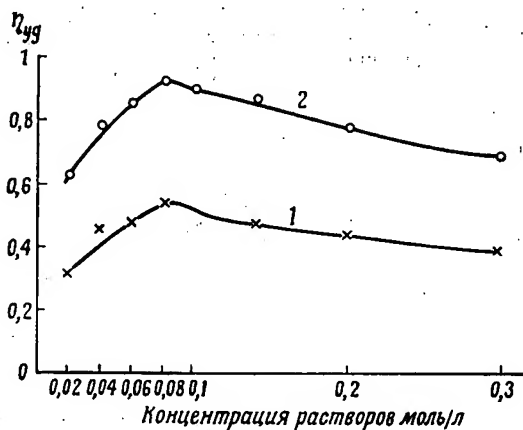


Рис. 6. Зависимость удельной вязкости полигексаметиленсебацинамида от способа получения
1 — при перемешивании гетерогенной системы, 2 — при непрерывном извлечении

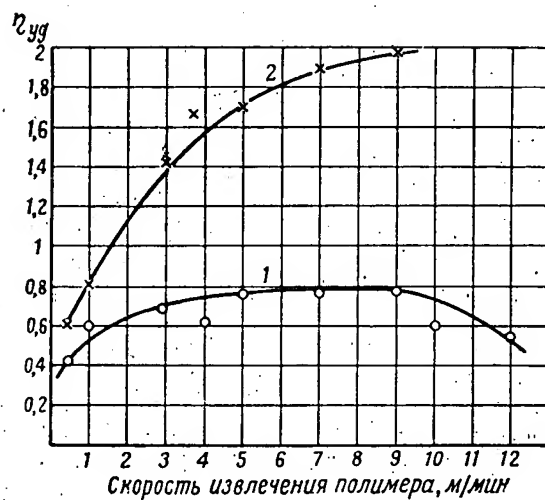


Рис. 7. Изменение удельной вязкости полигексаметиленсебацинамида от скорости извлечения полимера
1 — при постоянной скорости подачи реагента (дихлорангидрида), 2 — с учетом скорости подачи реагента

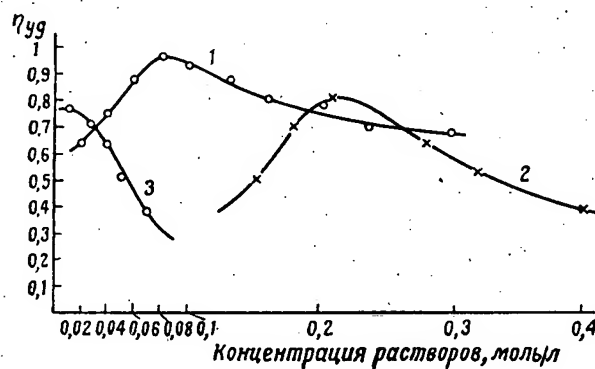


Рис. 8. Получение различных типов полиамидов при перемешивании
1 — полигексаметиленсебацинамид, 2 — полигексаметиленпиперазин, 3 — политерефталатпиперазин

можно сделать предположение, что получен полимер не трехмерного, а линейного строения.

Методом гетерогенной поликонденсации получены серусодержащие продукты на основе мочевины и хлоридов серы, с содержанием связанной серы до 16—18%.

Продукты данного типа обладают повышенной стойкостью к действию различных химических агентов.

Итак, гетерогенный метод поликонденсации представляет принципиально новое направление в области получения полимеров и позволяет синтезировать ряд полимеров с повышенным молекулярным весом, а также открывает возможность получения новых типов полимеров, содержащих гетероатомы в цепи.

Л и т е р а т у р а

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 47.
2. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Ж. общей химии, 14, 974, 983, 1944.
3. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1945, 604.
4. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 531.
5. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
6. E. Einhorn, Liebigs Ann., 300, 135, 1898.
7. Chem. Eng. News, 36, 151, 1958.
8. A. Konix, Industr. Engng. Chem., 51, 147, 1959.

Summary

A study has been made of the influence of various factors (time, concentration of the solutions, reagent ratios, nature of the solvent, stirring rate, etc.) upon the physical and physico-mechanical properties of polyamides obtained on the basis of the chlorides of aliphatic and aromatic dicarboxylic acids. The polyamides were synthesized by means of heterogeneous polycondensation (at the interfacial boundary).

The possibility of synthesizing polyamides containing heteroatoms (sulfur, phosphorus etc.) in the polymer backbone has been investigated.

Studies were also made of the physical properties and the hardening process of epoxide resins synthesized by heterogeneous polycondensation at the interfacial boundary.

The properties of epoxide resins copolymerized with various polymers such as polyesters, thioglycols, etc. were determined.

Résumé

On étudiait l'influence de différents facteurs (temps, concentration des solutions, rapport des substances initiales, nature du solvant, vitesse d'agitation, etc.) sur les propriétés physico-chimiques et physico-mécaniques des polyamides, obtenus en partant de dichlorides d'acides aliphatiques et aromatiques dibasiques et diamines. Les polyamides ont été obtenus par la méthode de polycondensation hétérogène (sur la surface de division des phases).

On a étudié les propriétés des résines époxydes, modifiées par de différents polymères — polyesters, thiocol etc.

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ
МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДОВ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
И ДИАМИНОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНА**

***Н. В. Михайлов, В. И. Майборода,
С. С. Николаева***
(СССР)

Открытие новых путей синтеза полимеров на границе раздела реагирующих мономеров, частным случаем которого является метод межфазной поликонденсации, основанный на давно известной реакции Шоттена-Баумана [1—4], является весьма прогрессивным направлением в химии высокомолекулярных соединений. Протекание реакции межфазной поликонденсации в условиях обычных температур и давлений открывает широкие возможности получения как уже известных, так и новых полимеров более простыми способами и формования из них волокон и пластических материалов непосредственно в процессе синтеза.

Совмещение нитеобразования с химической реакцией поликонденсации представляет собой основную трудность ее использования в технологическом процессе, для разработки которого необходимо выяснение многих закономерностей, как самой реакции поликонденсации, так и механизма нитеобразования в этих условиях.

Нами изучалась реакция поликонденсации полиамидов в условиях, близких к статическим, т. е. при вытягивании пленки полимера с границы раздела фаз, и в условиях гидродинамических, т. е. непосредственно в процессе получения волокна.

Нитеобразование осуществляли по одной из предложенных нами схем [5], основанной на формовании волокна в восходящем потоке растворов следующих систем мономеров:

хлорангидрид себаценовой кислоты и гексаметилендиамин,
хлорангидрид адипиновой кислоты и гексаметилендиамин,
хлорангидрид терефталевой кислоты и гексаметилендиамин.

Исследования показали, что каждая система мономеров имеет свои особенности в процессе нитеобразования.

В данном сообщении полученные результаты относятся к системе мономеров: хлорангидрид себациновой кислоты и гексаметилендиамин, так как для этой системы мономеров установленные закономерности проявляются наиболее характерно.

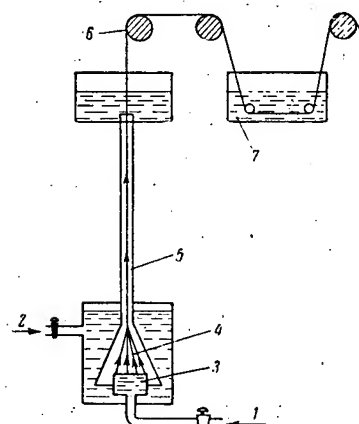


Рис. 1. Схема формования волокна в процессе межфазной поликонденсации

1 — подача раствора хлорангидрида дикарбоновой кислоты, 2 — подача раствора гексаметилендиамина, 3 — фильера, 4 — нить, 5 — прядильная труба, 6 — направляющая галета, 7 — ванна, в которой происходит промывание нити.

Очевидно, взаимодействие реагентов на поверхности раздела движущихся фаз приводит к созданию более совершенных и непрерывно воспроизводимых соотношений в концентрациях мономеров в поверхностных и внутренних слоях, чем на поверхности раздела относительно неподвижных фаз. Изменение этих соотношений вследствие естественного перемешивания растворов мономеров, по-видимому, не обеспечивает необходимого соответствия между скоростями диффузии мономеров и реакции.

Таблица 1

Влияние гидродинамических и статических условий проведения реакции на выход и удельную вязкость полимера

Гидродинамические условия (волоконно)		Статические условия (пленка)	
Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	выход, %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	выход, %
0,66	85	0,48	68
1,12	65	0,52	48
1,23	73	0,81	65

поликонденсации, что приводит к снижению выходов и молекулярного веса образующегося полимера.

Очевидно, в случае формования нити на границе движущихся потоков мономеров реакция межфазной поликонденсации протекает наиболее полно, так как диффузионный слой постоянно обновляется и градиент концентраций на границе раздела фаз всегда выше, чем в случае естественного перемешивания, характеризующегося наличием больших «мертвых» пространств. Изменение концентраций мономеров и величины отверстия фильеры оказывает большое влияние на молекулярный вес и особенно на выход полимера, что показано в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость выхода и удельной вязкости полимера от концентраций исходных мономеров и величины отверстия фильеры

Концентрация, %		Диаметр отверстия фильеры, мм			
		0,2		0,15	
хлорангидрид себадиновой кислоты	гексаметилен- диамин	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	выход, %	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	выход, %
0,97	2,32	0,52	55	0,63	85
2,43	4,64	0,43	63	0,52	82
3,0	8,0	0,76	71	0,80	86

Увеличение удельной вязкости и процентного выхода полимера при уменьшении величины отверстия в фильере подтверждает, что реакция поликонденсации на границе фаз мономеров протекает с очень большими скоростями, значительно превышающими скорость диффузии мономеров.

В случае более узкого отверстия поверхность соприкосновения мономеров возрастает и реакция протекает более полно. Повышение температуры реакции от 20 до 50° практически не сказывается на удельной вязкости полимеров, но резко уменьшает выход полимера, что показано на рис. 2.

Очевидно, повышение температуры увеличивает скорость гидролиза хлорангидридов дикарбоновых кислот, которая больше скорости самой реакции поликонденсации.

Установлено, что изменение скоростей истечения мономеров в 2—3 раза не влияет на свойства образующегося полимера, что также указывает на очень большую скорость реакции, перекрывающей в изученных пределах влияние гидродинамического фактора.

Было установлено, что характер растворителя для мономеров и различные добавки к ним резко меняют макроскопическую структуру полимера в интервале от пленки до суспензии, что, как мы убедились, очень важно для волокнообразования.

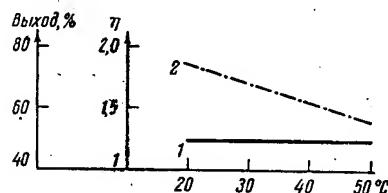


Рис. 2. Зависимость выхода и удельной вязкости образующегося полимера от температуры реакции

1 — удельная вязкость, 2 — выход.

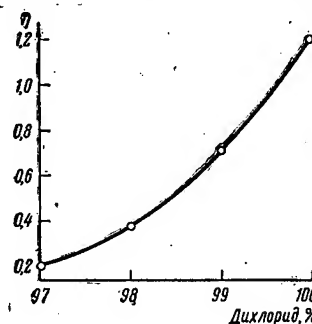


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости полимера от чистоты исходных мономеров

Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние растворителя на макроскопическую структуру полимера

Растворитель	Полимер
Метилхлорид . . .	Пленка
Ксилол	Суспензия
Циклогексанол .	Суспензия

Большое влияние на процесс волокнообразования и свойства образующегося полимера оказывает чистота исходных продуктов, что иллюстрируется данными, приведенными на рис. 3. Предварительные данные показали, что процесс нитеобразования и свойства полимера зависят от поверхностного натяжения, возникающего на границе раздела мономерных фаз, а также на границе раздела нить — жидкость.

В этом смысле весьма существенно различать скорости процесса поликонденсации, относящиеся к акту взаимодействия мономеров и к реакции роста полимерной цепи.

Можно предполагать, что обе эти реакции будут по разному зависеть от указанных видов поверхностного натяжения и по-видимому могут отличаться даже знаком.

Л и т е р а т у р а

1. C. Schotten, Ber., 17, 2544, 1884; 21, 2238, 1884.
2. Chem. Engng. News, 36, 50, 1958.
3. P. W. Morgen, J. Soc. Plastic Engng, 15, 485, 1959.
4. J. Text. Inst. Trans., 47, A176, 1956.
5. Авт. свид., № 628401/23, 1959.

Summary

The method of interphase polycondensation based on the well known Schotten — Bauman reaction is a new direction in the chemistry of high molecular compounds. The low temperatures and pressures at which this reaction takes place open up enormous potentialities for the synthesis of new polymers and the formation of articles from them directly in the course of the reaction.

The use of this method for the separate synthesis of the polymer with subsequent production of fibers is scarcely feasible, because in addition to the difficulties connected with the technology of fiber production from the polymer melt there will be difficulties from the economic standpoint connected with large expenditure of solvents and the difficulties of obtaining the initial monomers.

In some cases the polymers obtained in general can not be converted to fibers by the polymer fusion method.

With this in mind experiments were launched on the use of the interfacial polycondensation reaction for the formation of fibers and films directly during the polycondensation process. The following monomer pairs were used for the reaction:

- 1) sebacyl chloride and hexamethylenediamine,
- 2) adipyl chloride and hexamethylenediamine,
- 3) terephthalyl chloride and hexamethylenediamine.

As one might have expected polycondensation takes place differently in the fiber forming process than under stationary conditions and under conditions of mixing of the monomers.

We studied the polycondensation reaction on polyamides of the type: Polyhexamethyleneadipamide, polyhexamethylenesecbacamide and polyhexamethyleneterephthalamide.

Fibers were spun in an upward flow of the solutions of the two monomers. The schematic and parameters of the polycondensation reaction and fiber production are described.

Experimental data have been obtained on the yields and molecular weights of the polymers with respect to the monomer concentration and hydrodynamic characteristics of the flow in the

interfacial polycondensation reaction in the process of fiber formation.

The data have been compared with the results from stationary conditions. Considerable difference has been shown to exist between the two modes of reaction, both as regards to the yield and to the specific viscosity of the polymers obtained. Thus, for instance:

<i>Specific Viscosity</i> (0.5% solutions in cresol)		<i>Yield, %</i>	
fiber	film	fiber	film
1. 1.28	0.81	73	65
2. 1.12	0.525	65	48

A tentative explanation of these phenomena has been given.

It has been shown that various additions play an important part in the interfacial polycondensation reaction. Cellulose derivatives, etc. were employed as the addition agents.

A method has been developed for spinning fibers in the process of polycondensation and the properties of the filaments formed have been investigated. Fibers of specific viscosity 1.23 have been obtained with a yield of 87%.

The fibers are capable of stretching to fourfold length and possess a characteristic hollow tube cross section that disappears in the process of drawing. They are of crystalline structure with strongly expressed fibrillarity, as was shown with the aid of an electronic microscope.

Résumé

La méthode de polycondensation à interphases basée sur la réaction connue Schotten — Baumann est une nouvelle direction dans la chimie des composés macromoléculaires. Les conditions d'exécution de la réaction de polycondensation à interphases qui se déroule sans hautes températures et pressions, ouvrent d'énormes possibilités pour synthétiser de nouveaux polymères, et en produire des articles. C'est douteux que l'application de cette méthode pour une réalisation séparée de technologie de l'obtention du polymère et de son traitement en fibre soit

rationnelle car à toutes les difficultés de la technologie] du traitement des fibres à partir de la fusion du polymère s'additionnent les difficultés économiques, liées à de grandes dépenses des solvants et les difficultés de l'obtention des polymères de départ.

Dans certains cas les polymères obtenus en général ne peuvent pas être traités en fibre d'après la méthode de fusion du polymère.

A cette occasion on a fait des travaux pour l'utilisation de la réaction de polycondensation à la limite des phases du façonnage des fils et films directement au cours du processus de polycondensation. On a appliqué pour cette réaction les paires des monomères suivantes:

- 1) Chlorure d'acide sébacique et l'hexaméthylènediamine.
- 2) Chlorure d'acide adipique et l'hexaméthylènediamine.
- 3) Chlorure d'acide téréphtalique et l'hexaméthylènediamine.

Comme il fallait attendre la réaction de polycondensation, qui a lieu au cours du processus de façonnage de fibre, se déroule autrement que dans les conditions stationnaires et dans les conditions d'agitation des monomères.

Nous avons étudié la réaction de polycondensation sur l'exemple des polyamides: polyhexaméthylénadipamide, polyhexaméthylènesébacinamide, polyhexaméthylènetéréphtalylamide.

La formation de fil s'exécutait selon le schéma, basé sur la formation du fil au flux ascensionnel des solutions de deux monomères. Ensuite le schéma et les paramètres de réaction de polycondensation et de façonnage de fil sont exposés.

Dans ce travail on a obtenu des données expérimentales pour la réaction de polycondensation à interphases au cours du façonnage des fibres, qui caractérisent les rendements et les poids moléculaires des polymères selon le changement des concentration des monomères et caractéristiques hydrodynamiques des flux.

Une comparaison de ces données aux données stationnaires des conditions de réaction est présentée. Les différences essentielles dans le déroulement de cette réaction caractérisées par un rendement différent et par une viscosité spécifique du polymère obtenu sont montrées, par exemple

<i>Viscosité spécifique</i> (0,5% des solutions en crésol)		<i>Rendement %</i>	
fibre	film	fibre	film
1. 1,23	0,81	73	65
2. 1,12	0,525	65	48

Une explication préliminaire à ces phénomènes est donnée. Le rôle essentiel de divers additions pour la réaction de polycondensation à interphases est montré. Comme additions, on a utilisé les dérivés de cellulose etc.

On a élaboré une méthode du façonnage de fibre au cours du processus de polycondensation et on a étudié les propriétés des fils qui se forment.

Des fibres à viscosité spécifique 1,23 et à rendement de 87% ont été obtenues.

Les fibres sont capables d'être filetées de 4 fois et ont un cisaillement typique d'une tube creuse qui disparaît au cours d'emboutissage.

Les fibres possèdent une structure cristalline ayant une nette fibrillarité ce qui est montré par une microscopie électronique.

СИНТЕЗ ПОЛИУРЕИДОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Л. Александру, Л. Даскалу
(Румыния)

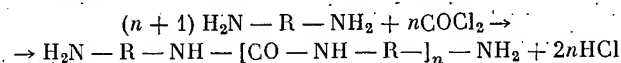
Недавно описанный синтез полимеров путем поликонденсации на границе раздела фаз может считаться одним из важных успехов макромолекулярной химии последнего времени [1]. Как теоретическое значение, так и возможные практические следствия пробудили большой интерес к этому открытию.

Поликонденсация на границе раздела фаз представляет собой новый метод получения полимеров с большим молекулярным весом в очень удобных условиях: короткий срок, атмосферное давление и несложная аппаратура. Этот метод не требует большой чистоты реагентов, а также строгого соотношения между ними, но позволяет вести поликонденсацию таким образом, чтобы получить полимеры с желаемым молекулярным весом.

Методом поликонденсации на границе раздела фаз были синтезированы полиамиды, полиэфиры, полисульфамиды и др.

В настоящей работе рассматривается реакция получения полиуреидов путем поликонденсации на границе раздела фаз.

Исследования проводили с полиуреидом, полученным из гексаметилендиамина и фосгена [2] по реакции:



Реакция была осуществлена в условиях соприкосновения реагентов в виде растворов.

При вливании раствора фосгена в четыреххлористом углеороде в щелочной раствор гексаметилендиамина в воде замечается образование пленки полимера на поверхности раздела несмешивающихся фаз. При перемешивании обоих слоев наблюдается почти мгновенная реакция поликонденсации и в тоже время резкий рост температуры.

Полученный порошкообразный полимер белого цвета с выходом в оптимальных условиях больше 95 %, был отфильтрован и промыт водой до нейтральной реакции, а затем высушен на воздухе при 60°. Он имел следующие характеристики:

а) приведенная вязкость $[\eta]$ — 0,85—0,93,
 б) растворимость — растворим в *м*-крезоле, диметилформамиде, ацетоне, серной кислоте,

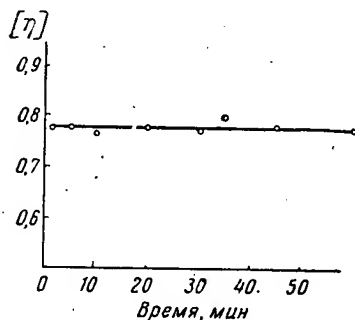


Рис. 1. Зависимость вязкости от продолжительности реакции

в) термостойкость — при температуре до 200° не замечается никаких изменений, при 220° начинается пожелтение, а при 260° полимер разлагается.

Механизм поликонденсации на границе раздела фаз при получении полиуреидов был изучен путем определения влияния следующих параметров на молекулярный вес и выход полимеров: продолжительности и температуры реакции, молярного соотношения между реагентами, избытка гидроокиси

натрия, концентрации раствора фосгена, концентрации раствора гексаметилендиамина и природы органического растворителя.

Изменение молекулярного веса было исследовано путем определения изменения приведенной вязкости $[\eta]$.

Установлено, что продолжительность реакции практически не оказывает никакого влияния на молекулярный вес и выход. Кривая зависимости вязкости от времени (рис. 1) представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс, если по ординате отложена вязкость.

Скорость реакции роста макромолекулярной цепи, в случае поликонденсации полиуреидов на границе раздела фаз, очень велика и приближается к скорости реакции цепной или ионной полимеризации.

Реакция является сильно экзотермической. При исследовании кривой зависимости температуры от времени видно, что максимальная температура достигается при сильном перемешивании уже в течение 30 секунд.

Имея в виду инерцию измерительных приборов, можно считать, что для этого случая реакция протекает почти мгновенно.

Понижение температуры способствует росту молекулярного веса и выхода (рис. 2).

Для интервала температур от +10 до -20° вязкость колеблется между 0,08 и 0,86, а выход — между 80 и 98 %.

Установлено также, что небольшой избыток гексаметилендиамина по отношению к фосгену благоприятствует росту молекулярного веса (рис. 3).

Возможно, что в начальной фазе определенное число молекул гексаметилендиамина было израсходовано в реакции с полученной соляной кислотой, с образованием соответствующих хлоргидратов.

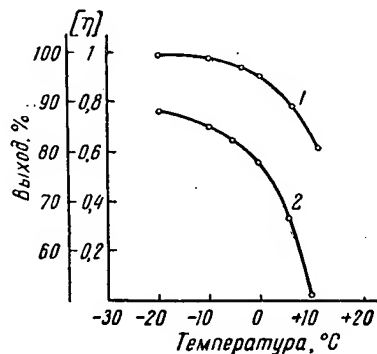


Рис. 2. Зависимость от температуры:
1 — выхода, 2 — вязкости

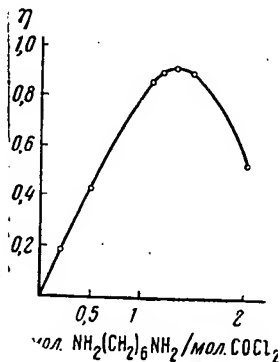


Рис. 3. Зависимость вязкости от соотношения реагентов

Ограниченный избыток гексаметилендиамина допускает сохранение в указанных условиях эквимолекулярного соотношения между реагентами. Очень большой избыток гексаметилендиамина вызывает уменьшение молекулярного веса в связи с ростом вероятности разрыва макромолекулярной цепи.

Была изучена зависимость вязкости от молярного соотношения фосген : гексаметилендиамин (рис. 4).

Тот факт, что вязкость достигает максимума при соотношении, равном 1, а затем начинает падать — подтверждает вышеизложенное.

pH раствора влияет на молекулярный вес и на выход полимера (рис. 5).

В отсутствие гидроксида натрия получаются полимеры с малыми молекулярными весами и с малыми выходами, а при избытке гидроксида натрия (по отношению к полученной соляной кислоте) вязкость растет и в то же время увеличивается выход. Это объясняется тем, что соляная кислота, полученная в результате реакции, образует с диаминами хлоргидраты, уменьшая их реакционную способность. Гидроксид натрия прибавляют для нейтрализации образующейся соляной кислоты; эта реакция протекает в водной фазе.

Молекулярный вес полимера изменяется в зависимости от концентрации раствора фосгена (рис. 6).

При увеличении концентрации раствора фосгена вязкость, а следовательно, и молекулярный вес растут, но выход уменьшается. Первые молекулы диамин, которые проникают в слой на границе раздела фаз из органической среды, имеют возможность в случае большой концентрации фосгена вступать в реакцию с двумя молекулами фосгена, образуя олигомеры, имеющие на обоих концах эти молекулярные звенья. Для следую-

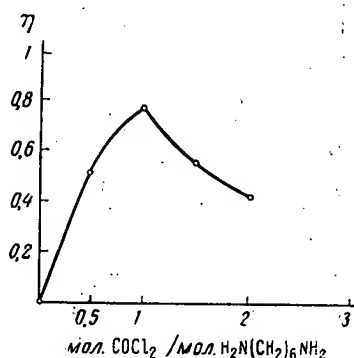


Рис. 4. Зависимость вязкости от соотношения реагентов

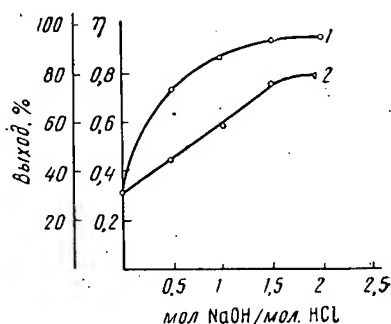


Рис. 5. Влияние избытка NaOH
1 — на выход, 2 — на вязкость

щих молекул диамин растет вероятность, что они вступят в реакцию с этими олигомерами, образуя большие макромолекулярные цепи.

Следовательно, высокие концентрации фосгена способствуют росту макромолекулярной цепи. Ясно, что рост концентрации свыше определенного предела будет неблагоприятно влиять на рост макромолекулярной цепи. Уменьшение выхода является результатом потерь фосгена, которые в случае разбавленных растворов бывают меньше, чем в случае концентрированных растворов.

Для растворов гексаметилендиамина установлено, что рост концентрации оказывает отрицательное влияние на молекулярный вес. При исследовании кривой зависимости вязкости от концентрации раствора диамина (рис. 7) отмечено, что вязкость уменьшается с ростом концентрации гексаметилендиамина в воде. Реакция получения полиуреидов в этих условиях протекает на границе раздела двух фаз, преимущественно в поверхностном слое органической фазы.

Для того, чтобы получить полимеры с большим молекулярным весом, необходимо, чтобы соотношение между реагентами в

этом слое было эквимолекулярным. Это соотношение определяется скоростью диффузии молекул гексаметилендиамина. Скорость диффузии гексаметилендиамина, представляющая собой

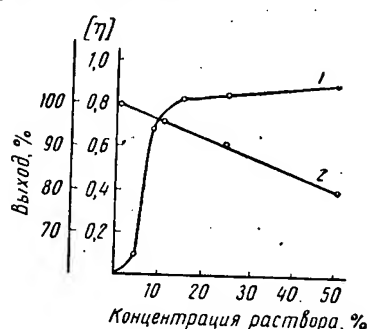


Рис. 6. Влияние концентрации фосгена:

1 — на вязкость, 2 — на выход

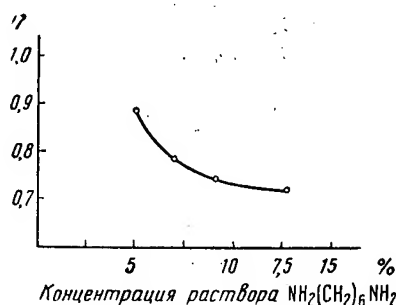


Рис. 7. Зависимость вязкости от концентрации раствора гексаметилендиамина

функцию концентрации водного раствора, все же не должна превышать определенного предела, обусловленного скоростью реакции роста макромолекулярной цепи, для того, чтобы была

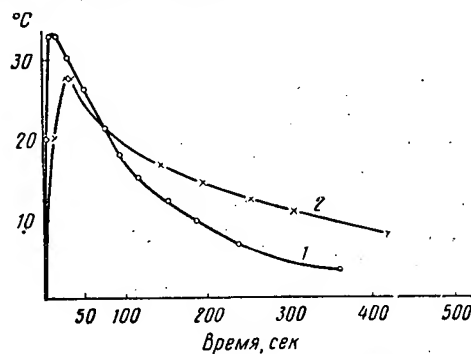


Рис. 8. Изменение температуры в зависимости от продолжительности реакции:

1 — в ацетоне, 2 — в четыреххлористом углероде

устранена возможность появления большого числа активных центров и падения молекулярного веса.

Изучена поликонденсация в отсутствие органического растворителя и зависимость от природы использованного органического растворителя; для этой цели исследовали влияние растворимости растворителя для фосгена в растворителе для гексаметилендиамина (вода).

В таблице приведено несколько результатов, полученных при поликонденсации гексаметилендиаминa с фосгеном в различных органических растворителях, а на рис. 8 показаны кривые изменения температуры в зависимости от продолжительности реакции для двух растворителей — ацетона и четыреххлористого углерода.

Результаты, полученные при поликонденсации фосгена с гексаметилендиаминoм в различных растворителях

Органический растворитель	Растворимость в воде	$[\eta]$
Без растворителя	—	0,02
Ацетон	Полная	0,05
Нитробензол	0,2	0,52
Хлороформ	0,08	0,025
Четыреххлористый углерод	0,08	0,53
Бензол	0,07	0,46
Толуол	0,00	0,40
Хлорбензол	0,00	0,07

Из таблицы следует, что в отсутствие органического растворителя или в случае растворителя, растворимого в воде (ацетон), реакция поликонденсации ведет к получению полимеров с очень малыми молекулярными весами.

Малые вязкости, полученные при употреблении хлороформа и хлорбензола, объясняются тем, что гексаметилендиамин растворим в этих растворителях.

При исследовании кривых изменения температуры в зависимости от продолжительности реакции (рис. 8) отмечено, что при поликонденсации в среде ацетона максимальная температура достигается за меньший промежуток времени, чем при поликонденсации в четыреххлористом углероде, в одинаковых условиях работы. Это различие является результатом различного промежутка времени, необходимого для диффузии молекул реагентов в слой на границе раздела фаз в случае смешивающихся и несмешивающихся растворителей.

Скорость перемешивания оказывает заметное влияние на изменение температуры во время поликонденсации, а следовательно, и на скорость реакции.

Изменение температуры в зависимости от продолжительности реакции при поликонденсации гексаметилендиаминa с фос-

геном в четыреххлористом углероде для трех различных скоростей перемешивания (800, 1250 и 1500 об/мин) является различным (рис. 9, кривые 1, 2, 3), что доказывает влияние явления диффузии.

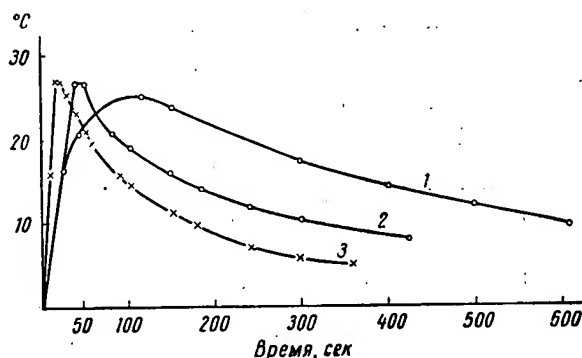


Рис. 9. Изменение температуры в зависимости от продолжительности реакции при скоростях перемешивания
1 — 700, 2 — 1250, 3 — 1500 об/мин

Во время поликонденсации вокруг капель органического растворителя образуются пленки полимера, которые мешают дальнейшей диффузии реагентов, не вступивших в реакцию (рис. 10). При перемешивании эти пленки удаляются, увеличивая свободные поверхности, на которых может идти поликонденсация.

Механизм получения полиуреидов поликонденсацией на границе раздела фаз можно представить следующим образом (рис. 10): реакция протекает на границе раздела двух несмешивающихся растворителей, преимущественно в поверхностном слое органической фазы. Здесь молекулы диамина встречаются с молекулами фосгена. Ввиду того, что молярная концентрация раствора фосгена больше, одна молекула диамина может вступить в реакцию с двумя молекулами фосгена. Следующие молекулы диамина, диффундирующие в органическую фазу, встречают слой олигомеров (на обоих концах которых находятся остатки фосгена) и молекулы фосгена, не вступившие в реакцию (рис. 10).

Полимер образуется в результате реакции поликонденсации, протекающей с очень большими скоростями и вследствие увеличения возможности вступления диамина в реакцию с растущей макромолекулярной цепью, а не с новой молекулой фосгена.

Роль поверхности на границе раздела фаз сводится к тому, что она обеспечивает постепенное диффундирование молекул диамина к слою раздела фаз, где они встречают молекулы фосгена. Вследствие этого молекулярный вес растет с ростом концентрации раствора фосгена и падает при увеличении концентрации раствора диамина. Образовавшаяся соляная кислота связывается молекулой диамина или диффундирует в воду, где ее нейтрализуют гидроокисью натрия. Количество диамина, которое диффундирует к органическому растворителю, определяет скорость реакции.

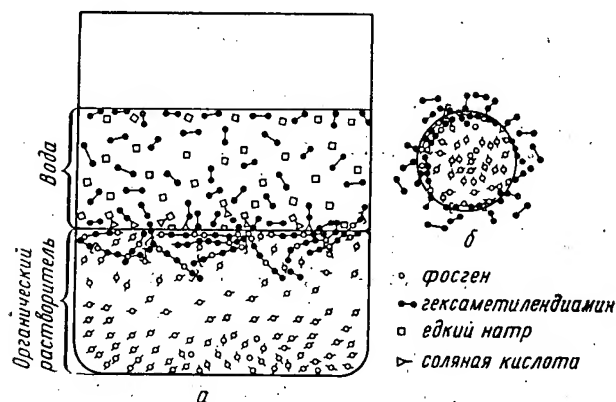


Рис. 10. Поликонденсация полиуреидов на границе раздела фаз

а — без перемешивания, б — при перемешивании

В том случае, когда органический растворитель растворим в воде, скорость диффузии диамина больше скорости роста макромолекулярной цепи, и по этой причине не могут образоваться полимеры с большими молекулярными весами.

Выбором растворителей и применением соответствующих концентраций растворов можно создавать полимеры с желаемым молекулярным весом. Очевидно, что механизм получения полиуреидов методом поликонденсации на границе раздела фаз является в общих чертах сходным с механизмом, предложенным для полиамидов.

Поликонденсация на границе раздела фаз открывает новые перспективы для макромолекулярной химии; ее применение позволит упростить технологические процессы получения некоторых известных полимеров и синтезировать некоторые полимеры, которые не могут быть получены классическими методами.

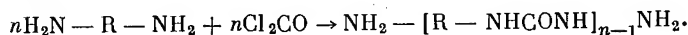
Л и т е р а т у р а

1. P. V. Morgan, J. Soc. Plastics Engineers, 485, 1959, Chem. and Engng News, 52, 1958.
2. E. L. Wittbecker, USA Pat. 2816879, 17.XII.1957.

Summary

The interfacial polycondensation method is one of the main achievements recently made in the chemistry of high molecular compounds. Its theoretical importance and the expected practical results aroused considerable interest in the method. By its means polyamides, polyesters and polyurethanes have been synthesized.

The present report is devoted to a presentation of the results of an investigation into the interfacial synthesis of polyureides. The synthesis was carried out starting from the diamines and phosgene:



In this particular case the diamine used was hexamethylenediamine. The reagents were brought in contact in the form of their solutions, namely in aqueous alkali in the case of the amine and in various organic solvents in the case of phosgene.

The effect of the solubility of the phosgene solvent in the hexamethylenediamine solvent (water), on the yield and reduced viscosity of the polyureides was investigated. It was found that with increase in solubility both the yield and the viscosity decreased.

The influence was also studied of the molar ratio of the reagents, of excess NaOH, of the solution concentration, of the duration of reaction, of the temperature, etc., on the degree of polymerization and reduced viscosity of the polymers. A lowering of the temperature favors growth of molecular weight. For temperatures between 10°C. and -10°C. the viscosity varies within the limits 0.08 to 0.7.

R é s u m é

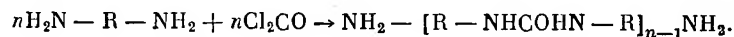
La synthèse des polycondensats par polycondensation interfaciale communiquée récemment, peut être considérée comme l'un des plus grands succès de la chimie macromoléculaire de ces

derniers temps. Sa signification théorique de même que les conséquences pratiques qu'elle aura probablement, ont éveillé un intérêt tout particulier vis à vis de cette découverte.

Par polycondensation interfaciale ont été synthétisés des polyamides, des polyesters et des polyuréthanes.

Le présent travail a pour objet l'étude de l'obtention des polyuréides à l'aide de la polycondensation interfaciale.

La synthèse a été réalisée à partir de diamines et de phosgène.



L'étude a été effectuée sur le polyuréide obtenu de l'hexaméthylènediamine. La réaction a été réalisée par mise en contact des agents de réaction sous forme de solution.

L'hexaméthylènediamine a été utilisée sous forme de solution aqueuse alcaline et le phosgène a été dissous dans divers solvants organiques.

On a étudié l'influence de la solubilité du solvant du phosgène dans le solvant de l'hexaméthylènediamine (eau) sur le rendement et sur la viscosité intrinsèque de la polyamide obtenue. On a constaté qu'au fur et à mesure que la solubilité du solvant organique dans l'eau augmente, le rendement en polymère diminue et la viscosité diminue de même.

On a aussi étudié l'influence du rapport molaire des réactifs, de l'excès de NaOH, de la concentration des solutions, de la durée, de la température, etc., sur la conversion et sur la viscosité intrinsèque des polyamides résultant.

Une baisse de la température favorise l'augmentation du poids moléculaire. Pour les températures variant entre $+10^\circ\text{C}$ et -10°C , (η) varie entre 0,08 et 0,7.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ
НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ НА РЕАКЦИЮ
ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ**

*А. А. Благоданова, Г. А. Левкович,
И. А. Пронина*
(СССР)

Данные о влиянии окислов металлов и солей на реакцию между полиизоцианатами и полиоксисоединениями, в результате которой образуются полиуретаны, в литературе почти полностью отсутствуют.

Сведения по этому вопросу ограничиваются указаниями, что реакция образования полиуретанов ускоряется солями тяжелых металлов и что в присутствии некоторых минеральных пигментов резко повышается скорость перехода полиуретановых лаковых систем¹ в студнеобразное нерастворимое состояние [1—3].

Нами было изучено влияние солей некоторых металлов на скорость реакции между 2,4-толуилендиизоцианатом и полным β -оксиэтиловым эфиром адипиновой кислоты, протекающей в растворе в циклогексаноне. Основное внимание уделялось исследованию каталитического действия соединений цинка (окись и ацетат цинка) на указанную выше реакцию [4], что позволило установить причину низкой стабильности лаковых полиуретановых систем, содержащих цинковые пигменты, и найти способ повышения их стабильности.

Опыты показали, что скорость реакции между 2,4-толуилендиизоцианатом и β -оксиэтиловым эфиром адипиновой кислоты сильно зависит от величины поверхности окиси цинка. При этом условием возникновения каталитического эффекта является предварительный контакт (до введения изоцианата) окиси цинка с гидроксилсодержащим эфиром. При отсутствии предварительного контакта окись цинка вообще не проявляет каталитической активности.

¹ Системы, состоящие из полиизоцианата, полиоксисоединения и растворителя.

Предварительный контакт изоцианата с окисью цинка (до введения эфира) не обуславливает возникновения каталитического эффекта.

Влияние продолжительности контакта окиси цинка с гидроксилсодержащим эфиром (до введения изоцианата) на скорость изменения содержания изоцианатных групп представлено в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость скорости изменения содержания изоцианатных групп от продолжительности контакта (до введения изоцианата) окиси цинка с эфиром

Продолжительность контакта, мин.	Изменение содержания изоцианатных групп через 2 часа, %	Продолжительность контакта, мин.	Изменение содержания изоцианатных групп через 2 часа, %
2	31,6	60	55,4
15	44,3	120	55,2
30	55,3		

Было установлено, что гидроксилсодержащий эфир, отделенный от окиси цинка после контакта ¹, реагирует с изоцианатом с той же скоростью, что и эфир, в котором окись цинка присутствует непосредственно. Как видно из данных табл. 2, отделение окиси от гидроксилсодержащего эфира (после осуществления контакта) не понижает скорости реакции.

Таблица 2

Скорость изменения содержания изоцианатных групп в системах, содержащих «экстракт» и толуиленизоцианат («экстракт» получен из гидроксилсодержащего эфира)

Продолжительность реакции, мин.	Изменение содержания изоцианатных групп, %		
	«экстракты»	системы, содержащие окись цинка	системы, не содержащие окиси цинка
15	19,8	19,5	15,8
30	28,5	28,0	16,9
45	32,4	32,6	19,3
60	33,5	34,1	20,6
75	37,4	37,8	21,2
90	48,8	50,1	29,0
120	55,7	55,4	31,5

¹ Гидроксилсодержащие соединения, отделенные от окиси цинка и солей, названы «экстрактами».

Те же закономерности установлены для систем, этиленгликоль — толуилنديизоцианат, как это показано в табл. 3.

Сделанные наблюдения дали основание полагать, что между обследованными выше гидроксилсодержащими соединениями и окисью цинка происходит химическое взаимодействие. Образующиеся в результате этого взаимодействия продукты (взаимодействие происходит на поверхности раздела фаз) являются катализаторами указанной реакции.

Возникновение каталитического эффекта, как показали опыты, проведенные с этиленгликолем, возможно и в отсутствие свободной кислотности. Продуктами взаимодействия полиоксисоединений с окисью цинка являются соединения цинка

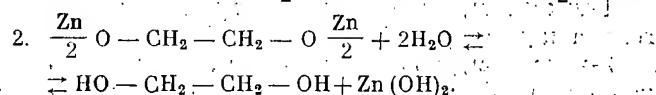
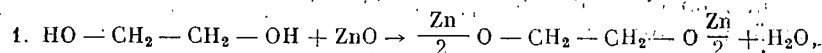
Таблица 3

Скорость изменения изоцианатных групп в системах, содержащих «экстракт» и толуилنديизоцианат («экстракт» получен из окиси цинка и этиленгликоля)

Продолжительность реакции, часы	Изменение содержания изоцианатных групп, %		
	«экстракты»	системы, содержащие окись цинка	системы, не содержащие окиси цинка
1	18,2	19,0	1,1
2	23,1	23,8	2,5
3	25,5	26,1	7,4

основного характера (алкоголяты и находящаяся с ними в равновесии гидроокись цинка). Алкоголяты и являются истинными катализаторами реакции.

Схема взаимодействия окиси цинка с этиленгликолем представлена ниже.



Присутствие в этиленгликоле и гидроксилсодержащем эфире растворимых соединений цинка обнаружено методами химического и полярографического анализа.

Показано, что существует определенная связь между проявлением окисью цинка каталитической активности и величиной константы диссоциации гидроксилсодержащих соединений, реагирующих с изоцианатом. Так, реакция изоцианата с эти-

ловым спиртом, кислотная функция которого выражена значительно слабее, чем у гликоля, окисью цинка практически не ускоряется.

Опыты показали, что такие кислоты, как анраниловая и уксусная, понижают скорость реакции гидроксилсодержащих соединений с изоцианатом в присутствии окиси цинка. Стабилизирующее действие кислот объясняется их взаимодействием с катализаторами (алкоголями), в результате которого активность последних ослабляется или полностью уничтожается. Ингибирующее действие кислот показано в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Влияние уксусной и анраниловой кислот на каталитическую активность окиси цинка

Кислота	Изменение содержания изоцианатных групп, %	
	«экстракты»	системы, не содержащие окиси цинка
Без кислоты	52,8	31,5
Уксусная	36,5	31,7
Анраниловая	31,7	31,5

Установлена более высокая каталитическая активность ацетата цинка по сравнению с окисью цинка.

Различная каталитическая активность ацетата цинка и окиси цинка объясняется неодинаковой реакционной способностью этих соединений по отношению к спиртам.

Взаимодействие ацетата цинка с гидроксилсодержащим эфиром является обменной реакцией, протекающей как гомогенный процесс.

Можно предположить два механизма реакции, катализируемой алкоголями:

1-механизм, основанный на миграции атома металла алкоголя к кислороду карбонильной группы изоцианата.

2-механизм, в основе которого лежит образование непрочной координационной связи между атомом кислорода алкоголя и атомом углерода карбонильной группы изоцианата [5, 6].

Сравнение каталитической активности ацетатов различных металлов с каталитической активностью описанного в литературе катализатора исследуемой реакции — пиридином показало, что последний является наименее активным.

Характеристика каталитической активности ацетатов различных металлов (эталонном принята активность ацетата цинка) показана в табл. 5.

Таблица 5

Сравнение каталитической активности ацетатов различных металлов

Ацетат	Активность катализатора ¹	Ацетат	Активность катализатора ¹
Калия	3,45	Меди	0,90
Натрия	2,49	Кальция	0,64
Кобальта	1,20	Магния	0,53
Цинка	1,00		

¹ Активность катализатора (А) рассчитывают по формуле

$$A = \frac{I_a}{I_z}$$

где I_a — изменение содержания изоцианатных групп систем, содержащих катализатор, за данный отрезок времени; I_z — изменение изоцианатных групп систем, содержащих в качестве катализатора ацетат цинка, за данный отрезок времени.

Данные таблицы позволяют заключить, что из обследованных солей наибольшей каталитической активностью обладают ацетаты щелочных металлов, за которыми непосредственно следуют соли катионов с 18-электронными и незаконченными оболочками. Наименее активными являются соли 8-электронных катионов элементов II группы периодической системы. Как и для систем, содержащих ацетат цинка, отделение упомянутых выше солей от гидроксилсодержащих соединений не понижает скорости взаимодействия последних с толуилендиизоцианатом.

Л и т е р а т у р а

1. R. Hebermehl, Farbe und Lack, 61, 280, 1955.
2. R. Arnold, J. Nelson, J. Verbanс, Chem. Revs., 21, 1127, 1957.
3. W. Brushwell, Amer. Paint J., 41, 111, 1957.
4. Г. А. Левкович, А. А. Благонравова. Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности № 12, 5, 1957.
5. J. Backer, J. Gaunt, J. Chem. Soc., 1949, 27.
6. J. Backer, M. Davis, J. Gaunt, ibid, 1949, 24.

Summary

A study has been made of the catalytic effect of various salts on the formation of polyurethanes.

The main attention was paid to the catalytic action of zinc compounds (zinc oxide, zinc acetate and basic zinc chromate)

in the reaction of 2,4-toluylenediisocyanate with hydroxyl-containing compounds (β -hydroxyethyl adipate and ethylene glycol). The experiments showed that the rate of change of isocyanate group content during polyurethane formation greatly depends upon the content of the zinc compounds.

A necessary condition for the appearance of a catalytic effect was found to be preliminary contact (before isocyanate addition) of the zinc compound with β -hydroxyethyl adipate. It was also found that after contact with the zinc compound the ester alone will react with the isocyanate at the same rate as in the presence of the catalyst.

The same relation were also found for the system ethylene-glycol-toluylenediisocyanate. The reaction is also accelerated by the zinc compounds, separation of the glycol after contact not lowering the velocity.

Acids like anthranilic, o-phthalic and acetic have been found to lower the rate of change of isocyanate groups in the systems containing catalysts. The strongest inhibiting effect is exerted by anthranilic acid.

The catalytic activity of zinc acetate has been shown to exceed that of zinc oxide. The effect of the time of preliminary contact on the magnitude of the catalytic action in zinc acetate-ester systems is much less expressed than in zinc oxide-ester systems.

Catalysts of the reaction between isocyanate and hydroxyl-containing compounds may be divided into two groups. To one group belong the oxides and salts of some metals; typical representatives of the other group are organic bases. A comparison of the catalytic activities of zinc oxide and pyridine showed the latter to be of considerably lower activity.

Ways have been found for the stabilization of pigmented polyurethane systems, making it possible to greatly increase the variety of pigments recommended for use in polyurethane paints.

Résumé

Le travail est consacré à l'étude de l'influence catalytique de divers sels sur la réaction de formation des polyuréthanes.

L'attention principale était prêtée sur l'action catalytique de plusieurs composés de zinc (oxyde de zinc, acétate de zinc, chromate basique de zinc) sur la réaction de 2,4 toluylèndiisocyanate avec les composés hydroxylés (ester β -oxyéthylrique d'acide adipique, éthylèneglycol). Les expériences ont montré que la vitesse de changement des groupes d'isocyanate lors de la

formation des polyuréthanes dépend fortement de la quantité de composé de zinc.

On a établi que la condition de l'apparition de l'effet catalytique consiste en contact préalable (avant l'insertion d'isocyanate) du composé zincifère avec l'ester β -oxyéthylique d'acide adipique.

On a aussi montré que l'ester β -oxyéthylique d'acide adipique séparé du composé zincifère après le contact réagit avec l'isocyanate à la même vitesse que l'ester dans lequel le catalyseur est constamment présent.

Pour le système éthylèneglycol-toluylène diisocyanate sont établies les mêmes régularités que pour le système ester β -oxyéthylique d'acide adipique—toluylènediisocyanate. La réaction de l'éthylèneglycol avec le toluylènediisocyanate est également accélérée par les composés zincifères ci-dessus, la séparation des derniers du glycol (après la réalisation du contact) ne diminuant pas la vitesse de réaction.

On a fixé que les acides ainsi que anthranilique, o-phthalique et acétique diminuent la vitesse du changement du nombre des groupes isocyanates des systèmes contenant les catalyseurs. Le rôle de l'inhibiteur le plus fort est joué par l'acide anthranilique.

On a montré que l'activité catalytique de l'acétate de zinc est exprimée plus fortement que pour l'oxyde de zinc. L'influence de la durée de contact préalable sur la valeur d'effet catalytique dans les systèmes acétat de zinc-éther se manifeste d'une manière beaucoup plus faible que dans les systèmes oxyde de zinc-éther.

Les catalyseurs de la réaction d'isocyanate peuvent-être partagés en deux groupes: le premier groupe auquel appartiennent les oxydes et sels de quelques métaux et le deuxième groupe dont les représentants typiques sont les bases organiques. La comparaison de l'activité catalytique de l'oxyde de zinc et de la pyridine a montré que la dernière est considérablement moins active que les catalyseurs du premier groupe.

On a trouvé les voies de stabilisation des systèmes pigmentés des polyuréthanes ce qui permet de considérablement augmenter le nombre de pigments, recommandés pour les peintures en polyuréthanes.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В СУСПЕНЗИИ

Ф. Дешек, Р. Хромечек
(Чехословакия)

В системах реакций поликонденсации в суспензии по большей части до сих пор употребляют компоненты, применяемые для синтеза ионообменных смол. Основными типами являются поликонденсаты формальдегида и фенола; формальдегида, нафталинсульфокислоты или фенолсульфокислоты; формальдегида и *m*-фенилендиамина и, в меньшей мере, поликонденсаты на основе четвертичных солей пиридина, резорцина и т. д.

С точки зрения гидродинамики существует ряд аналогий между поликонденсацией и полимеризацией в суспензии. Равновесия на поверхности раздела фаз, с которыми надо главным образом считаться в случае поликонденсации в суспензии, до нашего времени изучены недостаточно для системы вода—масло, так как измерения поверхности раздела фаз у чистых веществ, как описывает, например, Роджер [4], связаны в этом случае с большими затруднениями, чем в случае равновесия в системе масло—вода, которая может расцениваться в качестве модели для полимеризации в суспензии. Скорость реакции была значительной для всех поликонденсационных систем, с которыми мы проводили работу, и из-за нерастворимости конечных продуктов нельзя было более детально изучить механизм реакции.

В этом докладе мы хотим несколько подробнее обсудить различия, существующие между поликонденсацией и полимеризацией в суспензии, с физико-химической точки зрения. Эти аспекты имеют как теоретическое, так и технологическое значение. Переход части мономера или смеси мономеров в эмульсию, иногда в значительном количестве (20 % и больше), является фактором, не устранимым при полимеризации в суспензии. Наоборот, при поликонденсации в суспензии мы не заметили

образования эмульсии, хотя конденсацию проводили в кислой, нейтральной или щелочной средах, в которых, в частности, характеристики натяжения на поверхности раздела фаз сильно менялись. Для сравнения ниже приведена таблица с основными данными, полученными для нескольких систем.

Конденсационная смесь	Инертная смесь	Натяжение на поверхности раздела фаз, 20°	Разность удельных весов, 20°	% эмульсии
Стироллистирол—ДВБ	вода + стабилизатор	32 дн	0,08	до 10
Метилметакрилат или его сополимеры . . .	вода + стабилизатор	—	0,08	до 20
Фенолсульфокислота, нафталинсульфокислота — CH_2O	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8	0,07	0
м-Фенилендиамин — CH_2O	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	22	0,24	0
»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	22	0,02	0
Лутидин, щелочь — CH_2O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	14—17	0,01	0
Резорцин, ClCH_2COOH — CH_2O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	12—16	0,01	0

Мы принимали во внимание только те системы, в которых взаимная растворимость компонентов стремится к нулю. Объемное отношение между инертным и полимеризующимся компонентами практически всегда составляло 3 : 1; опыты вели как в присутствии эмульгатора (максимум 0,3% из расчета на вес инертного компонента), так и в отсутствие эмульгатора. Стабилизация гетерогенной системы при поликонденсации в суспензии значительно отличается от стабилизации полимеризационных систем. В ряде случаев можно было вести опыты при полном отсутствии стабилизаторов, а именно в щелочной и сильно кислой среде. Интервал концентраций является достаточно узким (0—0,3%). Низкое содержание стабилизаторов, в частности в щелочной области, оказалось подходящим для уравнивания случайного влияния присутствующих поверхностно-активных примесей. Повышенное содержание этих примесей способствует образованию более мелких глобул, но не образованию эмульсии, за исключением отдельных случаев, когда происходит эмульгирование всей смеси; в этом состоит основное отличие от процесса полимеризации в суспензии.

Выбор стабилизаторов, нерастворимых в инертном компоненте, в значительной мере ограничен. Нам кажется удивительным, что их прибавление (например, разные сорта активного угля) ведет к образованию блоков, причем гетерогенная система в некоторых случаях очень чувствительна к тонко диспергированным механическим примесям. Характер стабилизатора влияет решающим образом на ход реакции поликонденсации. Очень выгодно употреблять стабилизатор, близкий по своему характеру к конденсационной системе (например, в случае сильно кислой смеси целесообразно употреблять додецилбензолсульфокислоту). Вероятно здесь играет роль не стабильность эмульгатора, а каталитический эффект разделяющей пленки на поверхности раздела фаз: конденсирующаяся система — инертная среда. Можно считать, что в некоторых случаях кислый стабилизатор должен восполнять потерю поверхностно-неактивного катализатора реакции на поверхности раздела фаз. В качестве стабилизаторов суспензии здесь можно применить компоненты, принимающие участие в реакции поликонденсации, но растворимые в инертной среде. Эффективными оказываются также вещества поверхностно-активного характера, но не в такой мере как в случае применения настоящих эмульгаторов. Их введение в систему не влияет непосредственно на ход реакции, и эффективным является лишь их сочетание с каталитически активным стабилизатором. Это явление особенно заметно для суспензий сильно кислого характера, в которых большая часть обычных эмульгаторов теряет свою эффективность и которые трудно сохранить во время критического периода.

Характер компонентов конденсирующейся системы оказывает значительное влияние. Обыкновенные аналитические оценки, или же оценки на основе данных по экзотермичности реакции, не являются достоверным критерием для контроля хода реакции. Хотя этот фактор оказывает влияние в случае кислых компонентов, нейтральные или щелочные системы также не подчиняются строгим закономерностям. Это обстоятельство указывает на общность характера поликонденсации в суспензии и эмульсионной поликонденсации. Медленно конденсирующаяся система в подходящих условиях является более опасной, чем сильно экзотермическая поликонденсация. При неблочном ходе термического процесса происходит образование глобул с более удовлетворительными механическими свойствами, т. е. образование макромолекул с повышенным молекулярным весом. В случае энергично конденсирующихся, например, *m*-фенилендиамин-формальдегидных смесей требуется регулирование теплового режима в соответствии с размерами аппаратуры.

В отличие от полимеризации в суспензии здесь наблюдается совсем другой характер дисперсионной среды. Из двух вариантов, т. е. когда конденсация протекает в среде минерального масла или в среде низкокипящих углеводородов, второй вариант более чувствителен к характеру инертной среды. Повышенную чувствительность хода реакции поликонденсации в суспензии в среде низковязких углеводородов, в отличие от высоковязких углеводородов, можно объяснить различной вязкостью этих сред, которая является важным фактором.

Несмотря на то, что физические данные, измеренные для смесей, т. е. плотность, натяжение на поверхности раздела фаз и т. д., не указывают на различие в ходе реакции поликонденсации в суспензии, можно составить ряд, состоящий из углеводородов с качественно понижающейся степенью опасности для отдельных типов операций, а именно:

для сильно кислых компонентов реакции конденсации возможность применения чистых веществ уменьшается приблизительно в следующей очередности:

(масло) — *o*-дихлорбензол — тетрахлорэтан — моноклорбензол — перхлорэтилен — ксилол — декалин и т. д.;

для слабо кислых или нейтральных (вплоть до щелочных) компонентов имеется следующая очередность (*m*-фенилендиамин-формальдегидные смеси и т. д.):

(масло) — ксилол — *o*-дихлорбензол — хлорбензол — бензол — перхлорэтилен.

В этих случаях очень трудно учесть некоторую зависимость от структуры, и только более детальное физическое изучение характера системы приведет к созданию теории, объясняющей качественную сторону происходящих процессов. Определенные аналогии можно найти, например, и для реакции полимеризации в суспензии, для которой найдено, что разбавление мономера ксилолом не оказывает (в отличие от других инертных углеводородов) явно отрицательного влияния на ход реакции полимеризации в суспензии.

Различия в поверхностных свойствах измельченной массы и глобул

Вообще говорят, что полимеризация в суспензии — это, в основном, блочная полимеризация, более эффективно охлаждаемая водой. В случае поликонденсации в суспензии именно для поверхностного слоя это заключение, вероятно, не вполне справедливо. При процессах, протекающих в обычных условиях обмена, в которых обмениваются ионы малого диаметра, это различие не имеет решающего значения и не превышает, в основном, величину экспериментальной погрешности. Так,

например, у катионита ФН (сильно-кислый нафталинсульфо-фенолсульфо-катионит) емкость глобул на 5—10% больше, чем у измельченной массы. Это различие уже заметно в случае сорбции комплексных анионов на сильно-основных анионитах. У анионита Л (сильно-основной анионит, полученный из лутидиновых оснований) это явление заметно в еще большей степени. Количественное изучение этих отклонений было выполнено на примере смол, применяемых для обесцвечивания сахарных соков. Основным материалом в этом случае служила *m*-фенилендиаминовая смола.

Была сопоставлена зависимость коэффициента экстинкции D_e от степени разбавления конденсационной системы амфотерной смолы, исходя из представления об эквивалентной зернистости глобул и смолы.

Было установлено значительное понижение обесцвечивающей способности смолы в процессе грануляции. Ввиду того, что для обесцвечивающей смолы это явление имеет характер адсорбционный, и в этом случае плотность молекулярной сетки на поверхности глобулы оказывает важное влияние, — здесь играет роль фактор высокой степени структурирования у поверхности глобул, обусловленный поверхностной активностью компонентов конденсации. На основании ориентировочного вычисления плотности поверхностной пленки можно прийти к заключению, что поверхностный слой характеризуется даже у системы, в значительной мере разбавленной, почти такой же плотностью, как и у системы на основе сильно концентрированных растворов; то есть у такой системы, которая уже по своей структуре обладает пониженной обесцвечивающей способностью. Одинаковые данные по обесцвечивающей способности как для глобул, так и для измельченного ионита получают при высокой степени разбавления, когда концентрация конденсирующихся компонентов в значительной мере понижена уже на границе фаз.

Степень гомогенизации исходных компонентов реакции заметно влияет при поликонденсации в суспензии. На это указывает различие в физических свойствах отдельных компонентов. Компоненты конденсации, например нафталинсульфокислоты, фенол, резорцин, обладают значительной поверхностной активностью. В то же время раствор формальдегида имеет относительно низкую поверхностную активность. В случае недостаточной гомогенизации, например в случае вязких компонентов, это различие влияет на скорость реакций на поверхности глобул, и тем самым на продолжительность периода перехода продукта из жидкого в гелеобразное состояние. При переходе от модельного реактора к аппаратуре больших размеров этот фактор приобретает еще большее значение.

Несмотря на некоторые полученные сведения о физико-химических и основных процессах, протекающих при синтезе, сведения о поликонденсации в суспензии, проводимой в системе вода—масло, остаются до сих пор в значительной мере эмпирическими.

Л и т е р а т у р а

1. W. A. Rodger, V. G. Trice, I. H. Rushton, Chem. Engng. Progr., 52, 515, 1956.
2. E. Troumsdorf, Makromolek. Chem., 13, 76, 1954.
3. Th. Vermeulen and all., Chem. Engng. Progr., 51, 85 F, 1955.
4. W. P. Hohenstein, H. Mark, J. Polymer Sci., 1, 127, 1946.

Summary

From a hydrodynamic standpoint an analogy exists between suspension polycondensation and suspension polymerization. The hydrodynamics of polycondensation have been less investigated for the water/oil than oil/water systems.

From a physico-chemical standpoint suspension polycondensation differs from suspension polymerization in a number of features:

In the presence of excess surface active agent an emulsion is formed only in exceptional cases.

The amounts of surface active agents in suspension polycondensation exceeds those employed in globule polymerization. In the latter case, traces of surface active substances are used; with increase in their concentration a tendency towards block polymerization appears.

The course of the reaction depends to a large extent upon the nature of the stabilizer. A stabilizer of nature close to the condensation system is advantageous. It may be assumed that in some cases an acid stabilizer causes a fall in concentration of the reaction catalyst at the interfacial boundary. In the case of neutral or nearly neutral systems no (not even neutral) emulsifiers can be used, whatsoever.

The nature of the components of the system has a considerable effect on the polycondensation.

In the future the effect of the disperse phase on the course of the reaction will be investigated. Despite the close values of density and interfacial tension the use of such hydrocarbons

as xylene and tetrachloroethane is more suitable than the use of chlorobenzene or tetrachloroethylene.

The opinion exists that suspension polymerization is mainly block polymerization. This hypothesis does not seem to hold in the case of the surface layer of globules.

In suspension polycondensation the degree of homogenization of the initial components plays an important part, particularly under practical conditions.

Résumé

Du point de vue hydrodynamique entre la polycondensation en suspension et polymérisation en suspension il existe des analogies.

Les problèmes de l'hydrodynamique de polycondensation dans le système dispersif eau-huile sont moins étudiés que dans le système huile - eau.

De point de vue physico-chimique la polycondensation en suspension se distingue de la polymérisation en suspension par quelques indices:

1) A l'excès des substances tensio-actives l'émulsion ne se forme que dans les cas exclusifs.

2) Pour la polycondensation en suspension les quantités de substances tensio-actives utilisées sont supérieures aux quantités utilisées pour la polymérisation globulaire. En dernier cas on emploie des traces des substances tensio-actives; pour une concentration élevée de ces substances il existe une tendance à former un bloc.

3) Le déroulement de processus dépend essentiellement de la nature de stabilisateur. C'est le stabilisateur proche (selon sa nature) de système de condensation qui est avantageux. On peut supposer que dans certains cas un stabilisateur acide cause la diminution de la concentration de catalyseur de réaction sur la surface de division. Dans le cas des systèmes neutres ou presque neutre on ne peut employer aucun émulsionnant (même neutre).

4) La nature des constituants du système exerce une influence sensible sur la polycondensation.

5) Une influence de milieu dispersif sur la sécurité de l'exécution de la réaction sera étudié plus loin. Malgré les valeurs voisines de densité et tension interphasée l'application des

hydrocarbures ainsi que le xylène ou tétrachloréthane est plus avantageux que celle du chlorobenzène ou tétrachloréthylène.

6) Il y a une opinion que la polymérisation en suspension soit essentiellement une polymérisation en bloc. Cette hypothèse ne semble pas correcte pour une couche superficielle des globules. Un rôle important à la polycondensation en suspension surtout dans les conditions industrielles est joué par le degré d'homogénéisation des constituants initiaux.

25X1

Page Denied

Next 11 Page(s) In Document Denied

**О СОПОЛИМЕРАХ α -МЕТИЛСТИРОЛА
И ВИНИЛНАФТАЛИНА
С ДРУГИМИ ВИНИЛОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

А. В. Голубева, Н. Ф. Усманова, А. А. Ванштейн

(СССР)

Сополимеры α -метилстирола

α -Метилстирол полимеризуется по свободно-радикальному механизму с большим трудом и с малой глубиной превращения. Так, по данным Лаури, при полимеризации α -метилстирола под влиянием облучения ртутнокварцевой лампой при 120° в течение 5 дней выход полимера не превышал 0,3%. В присутствии ионных катализаторов (SnCl_4 , BF_3 , металлического натрия и других) при низких температурах α -метилстирол полимеризуется легко.

Представляло интерес исследовать процесс сополимеризации α -метилстирола с другими винильными соединениями по радикальному механизму.

В результате проведенных исследований нами установлена возможность сополимеризации α -метилстирола с другими мономерами как полярного, так и неполярного характера, по свободно-радикальному механизму с большой глубиной превращения. В качестве сомономеров применяли стирол, 2,5-дихлорстирол, метилметакрилат и акрилонитрил. Реакцию сополимеризации осуществляли в блоке и водно-эмульсионным методом. В качестве инициатора в случае эмульсионной полимеризации применяли персульфат калия, при полимеризации в блоке применяли различные перекиси — перекись бензоила, перекись трет. бутила, пербензоат трет. бутила и другие.

При исследовании процесса сополимеризации определяли глубину превращения, состав образующихся сополимеров и их характеристическую вязкость, а также изучали физико-механические и диэлектрические свойства получаемых сополимеров. Состав сополимеров α -метилстирола со стиролом определяли методом ИК-спектроскопии, остальных сополимеров

α -метилстирола — химическим методом. Установлено, что при увеличении содержания α -метилстирола в исходной смеси мономеров реакция полимеризации замедляется и заметно уменьшается конечная глубина превращения. При этом характеристическая вязкость сополимеров также понижается, в особенности при полимеризации мономеров в блоке. При увеличении содержания α -метилстирола в сополимерах механическая прочность во всех случаях заметно снижалась, а теплостойкость повышалась (рис. 1, 2, а, б).

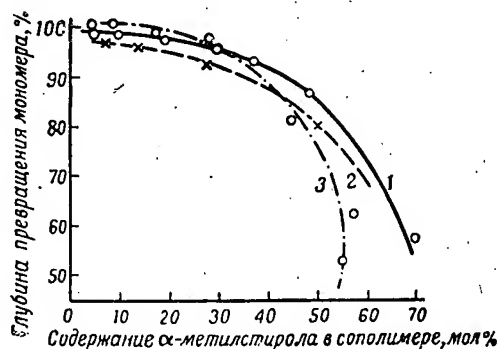


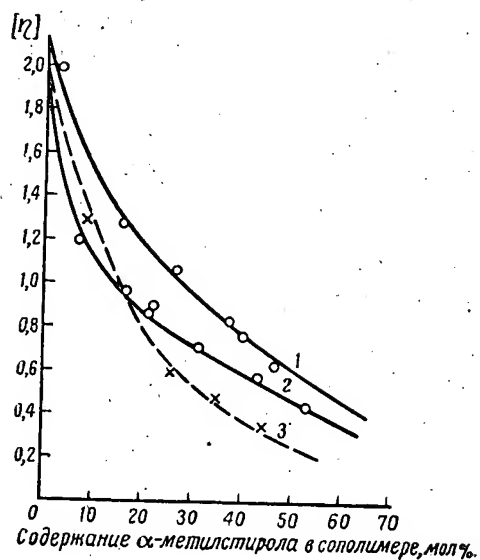
Рис. 1. Влияние содержания α -метилстирола на глубину превращения в процессе полимеризации

1 — α -метилстирол + стирол, 2 — α -метилстирол + 2,5-дихлорстирол, 3 — α -метилстирол + метилметакрилат

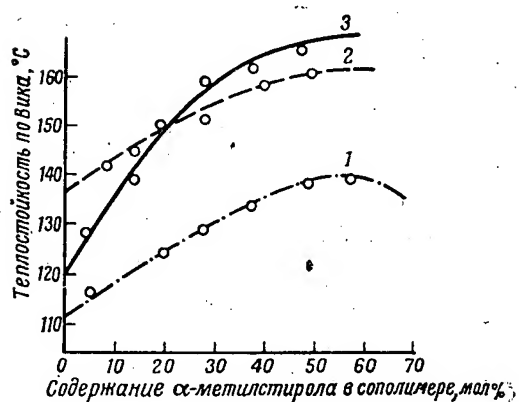
В табл. 1 приведены свойства сополимеров α -метилстирола с другими винильными соединениями, полученные эмульсионным методом, при молярном соотношении мономеров 1 : 2,5. Условия полимеризации: 0,2% персульфата калия, 1% сульфанола (эмульгатор), 80°. Реакцию проводили в токе азота до глубины превращения не менее 95%. Сополимер α -метилстирола со стиролом представляет определенный интерес, так как его теплостойкость на 30° выше теплостойкости полистирола; в то же время он сохраняет высокие диэлектрические свойства последнего и обладает удовлетворительной механической прочностью.

Полимеры и сополимеры винилнафталинов

Хотя в литературе имеются некоторые указания на то, что полимеры моновинилнафталинов отличаются более высокой температурой размягчения, чем полистирол, полимеризация этих мономеров и свойства их полимеров изучены очень мало.



a



b

Рис. 2. Влияние содержания α -метилстирола в сополимере:

a — на характеристическую вязкость, б — на теплостойкость;
1 — сополимер α -метилстирола со стиролом; 2 — то же с 2,5-дихлорстиролом; 3 — то же с метилметакрилатом

Таблица 1

Свойства сополимеров α -метилстирола с другими винильными соединениями
(Молярное соотношение α -метилстирол: сомономер = 1 : 2,5)

Сомономер	Тепло- стойкость по Вика, °C	Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	Предел проч- ности *при статическом изгибе, кг/см ²	Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	[η]	Электрические свойства при частоте 10 ⁶ герц и 20°		
						tg δ	ϵ	ρ ом·см
Стирол	130	15—17	1000	16	1	0,0005	2,5	1—2·10 ¹⁶
2,5-Дихлорстирол	150	—	—	17,5	0,75	0,0004	2,6	1·10 ¹⁶
Метилметакрилат	158	13—15	900	17,5	0,771	0,012	2,7	—
Акрилонитрил	147,5	—	—	17,3	1,3	0,0072	2,8	—

Примечание. Удельную ударную вязкость и предел прочности при статическом изгибе определяли на литых образцах.

Учитывая сравнительно легкую доступность винилнафталинов и повышенную теплостойкость их полимеров, представляло интерес более детально изучить их полимеризацию и сополимеризацию с другими винильными соединениями и свойства получаемых продуктов.

Для получения чистых α - и β -винилнафталинов нами был применен метод их синтеза через соответствующие ацетонафтоны в различных растворителях (дихлорэтаноле и нитробензоле), с последующим их восстановлением и дегидратацией полученных карбинолов. Физические константы синтезированных изомеров винилнафталинов соответствовали литературным данным.

Полимеризацию винилнафталинов осуществляли как блочным, так и эмульсионным методами. В качестве инициаторов при полимеризации в блоке применяли перекись бензоила и динтрил азоизомасляной кислоты; при эмульсионной полимеризации применяли персульфат калия. Свойства гомополимеров α - и β -винилнафталинов, полученных в одних и тех же условиях, приведены в табл. 2.

Полимеризацию в массе осуществляли в стеклянных ампулах, из которых был предварительно удален воздух, в присутствии 0,2% перекиси бензоила при постепенном повышении температуры от 60° до 120° в течение 100 час.; конверсия составляла 98—99%. Полученные полимеры пересаждали метанолом из раствора в бензоле.

При эмульсионной полимеризации, которую проводили при 80° \pm 1°, в качестве инициатора применяли персульфат калия (0,2%), а эмульгатора — олеат натрия (1%). Выделение полимера из латекса производили коагуляцией 1%-ным раствором муравьиной кислоты. От латекса перед коагуляцией полимера отгоняли невошедшие в реакцию мономеры. Реакцию проводили до глубины превращения около 98%.

Из приведенных данных видно, что полимеры α -винилнафталина имеют значительно меньший молекулярный вес и меньшую механическую прочность, чем полимеры β -винилнафталина, полученные в тех же условиях. Полимеризацией в эмульсии были получены более высокомолекулярные полимеры, чем при полимеризации в блоке.

Все полимеры имели довольно высокую и практически одинаковую теплостойкость (160° по Вика) и хорошие диэлектрические свойства, но они (особенно β -полимеры) отличались гораздо большей хрупкостью, чем полистирол. Хрупкость полимеров при сравнительно высоком коэффициенте полимеризации (для β -винилнафталина равном 844) можно объяснить большей жесткостью их цепей по сравнению с цепями полистирола. Поэтому для повышения механической прочности рассматриваемых пластиков представляло интерес ввести

Т а б л и ц а
Свойства полимеров α - и β -винилнафталинов, полученных блочным
и эмульсионным методами

Свойства	Блочный		Эмульсионный	
	α -винилнаф- талин	β -винил- нафталин	α -винил- нафталин	β -винилнаф- талин
Молекулярный вес	9000	66 000	25 000	115 000
Коэффициент полимериза- ции	58	428	160	744
Удельная ударная вязкость, $\kappa\Gamma \cdot \text{см}/\text{см}^2$	Очень хрупкий	1,6	< 1	2,5
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	—	160,5	160	162
$\text{tg } \delta$ при 10^6 гц и 20°	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
при 10^6 гц и 20°	—	2,6	—	2,6

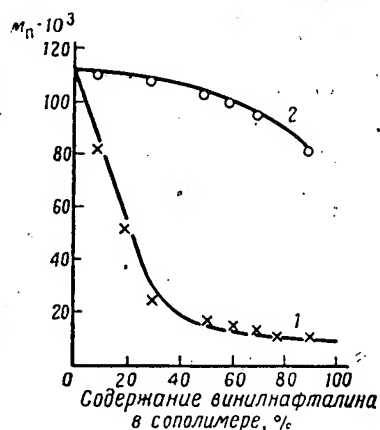


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса блочных сополимеров α - и β -винилнафталинов со стиролом от их состава

1 — сополимеры α -винилнафталина;
2 — сополимеры β -винилнафталина

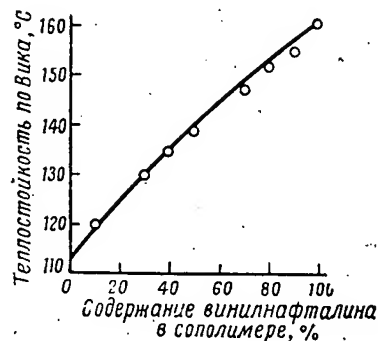


Рис. 4. Влияние состава сополимеров винилнафталина со стиролом на теплостойкость

в их цепи звенья стирола сополимеризацией последнего с α - и β -винилнафталинами. Реакцию сополимеризации осуществляли при различных соотношениях исходных мономеров различными методами.

При изучении свойств полученных сополимеров α - и β -винилнафталинов со стиролом в зависимости от состава (опре-

деляемого по показателю преломления) было установлено, что при содержании α -винилнафталина в сополимере в количестве 30 % и более характеристическая вязкость и соответственно молекулярный вес полимеров резко снижаются (до 10 000—25 000). В случае сополимеров β -винилнафталина со стиролом, полученных в тех же условиях, имеет место постепенное понижение молекулярного веса, и при содержании α -винилнафталина в сополимере, равном 30—50 %, образуются полимеры еще достаточно высокого молекулярного веса.

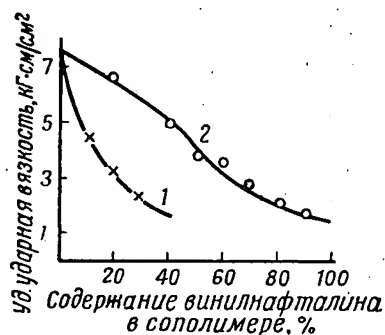


Рис. 5. Влияние состава блочных сополимеров α - и β -винилнафталинов со стиролом на их удельную ударную вязкость (по Динстату)

1 — сополимеры α -винилнафталина; 2 — сополимеры β -винилнафталина

Было также показано, что при увеличении содержания в сополимере нафталиновых звеньев заметно возрастает температура размягчения полимеров. Так, при переходе от полистирола к поливинилнафталину она возрастала от 113 до 160° почти линейно, причем сополимеры α -винилнафталина практически не отличались по теплостойкости от сополимеров β -винилнафталина. Зависимость свойств сополимеров винилнафталинов со стиролом от их состава показана на рис. 3—5.

Установлено, что сополимеры β -винилнафталина со стиролом состава 1 : 3,45 молей, полученные эмульсионным методом в присутствии 0,2 % персульфата калия и эмульгатора лейкола при 80° до глубины превращения около 98 %, мало отличаясь от полистирола по физико-механическим свойствам, обладают значительно более высокой теплостойкостью (табл. 3).

Сополимеры указанного состава представляют определенный интерес в качестве высокочастотного диэлектрика с повышенной теплостойкостью.

Таблица 3

Свойства сополимера β -винилнафталина со стиролом
и полистирола

Свойства	Сополимер β -винилнафта- лина со стиролом (1 : 3,45 молей)	Полистирол
Плотность	1,18	1,05
Теплостойкость по Вика, °C	132	110
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	17	15
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	17—18	18
Предел прочности при стати- ческом изгибе, кг/см ² . . .	900—1000	1000
Модуль упругости при изгибе, кг/см ²	31 000	31 000
tg δ при 10 ⁶ гц	4—5·10 ⁻⁴	2—4·10 ⁻⁴
ϵ при 10 ⁶ гц	2,5—2,7	2,5—2,6
ρ , ом·см	1—2·10 ¹⁷	1·10 ¹⁷
Электрическая прочность (E) кв/мм	25—30	20—28

Summary

I. α -Methylstyrene Copolymers.

We have established the possibility of copolymerizing α -methylstyrene with other polar and non-polar monomers by a free radical mechanism, to a high extent of reaction. Styrene, *p*-chlorostyrene, methylmethacrylate and acrylonitrile were used as comonomers. The reaction was carried out in bulk and in aqueous emulsions.

As initiators potassium persulfate was used in the case of emulsion polymerization and various peroxides (benzoyl peroxide, *tert*.-butyl peroxide, *tert*.-butylperbenzoate, etc.) in the case of polymerization in bulk.

In the course of the process determinations were made of the extent of reaction, of the resultant copolymer composition and of the intrinsic viscosity, as well as of the physicomachanical and dielectrical properties.

The polymerization reaction has been found to slow down with increasing α -methylstyrene content in the initial monomeric mixture and the extent of reaction to diminish markedly. The intrinsic viscosity also falls, in particular on bulk polymerization.

In all cases of increasing α -methylstyrene content the strength of the copolymers noticeably diminished, whereas the heat resistance increased.

II. Vinylnaphthalene Copolymers.

Polymerization of α - and β -vinylnaphthalenes and their copolymerization with styrene was carried out in bulk and in aqueous emulsions by a radical mechanism. In bulk polymerization benzoyl peroxide and azo-bis-isobutyronitrile were employed as initiators, and correspondingly persulfates were employed in emulsion polymerization.

It has been found that:

1. Both vinylnaphthalene isomers polymerize at sufficiently high rates and with sufficiently large extents of reaction.

2. The polymer of α -vinylnaphthalene and its copolymers with styrene have a lower molecular weight and considerably less strength than the corresponding polymers and copolymers of the β -monomer obtained under the same conditions.

3. Despite the comparatively high degree of polymerization (760) poly- β -vinylnaphthalene still has insufficient strength (specific impact viscosity ca. $2 \text{ kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$), which may be explained by the considerable rigidity of its chains. In copolymerization of β -vinylnaphthalene with styrene the mechanical strength increases with increase in the styrene content of the copolymer, but the thermostability falls.

4. The resultant vinylnaphthalene copolymers possess high dielectric properties ($\text{tg } \delta = 3-4 \cdot 10^{-4}$, $E = 2.5 - 2.6$ at 10^6 Hz and $\rho_v = 2 \cdot 10^{17}$).

The results of the investigation show that incorporation of multinuclear aromatic compounds in the polystyrene chain raises the softening point of the high molecular compounds while maintaining their excellent dielectric properties.

Résumé

I. Les copolymères d' α -méthylstyrolène.

Nous avons établi la possibilité de copolymérisation d' α -méthylstyrolène avec d'autres monomères polaires et non-polaires selon le mécanisme radicalique à grand degré de transformation. On a employé pour la copolymérisation le styrolène le para-chlorostyrolène, le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile. La réaction s'effectuait en bloc et en émulsion aqueuse.

Pour amorcer la polymérisation en émulsion on employait le persulfate de potassium; pour l'amorçage de polymérisation en bloc on utilisait divers peroxydes (peroxyde de benzoyle, peroxyde de butyl-ter, ter-butylperbenzoate etc.).

Dans le processus de copolymérisation on déterminait le degré de conversion de monomères, la composition des copolymères produits et leur viscosités caractéristiques, et étudiait également les propriétés physico-mécaniques et diélectriques des copolymères produits.

On a établi que lors de l'augmentation de concentration d' α -méthylstyrolène dans la composition du mélange initial des monomères la réaction de polymérisation ralentit et le degré de conversion des monomères décroît sensiblement. Avec cela la viscosité caractéristique des copolymères diminue aussi surtout pour la polymérisation des monomères en masse.

A mesure d'élévation d' α -méthylstyrolène dans la composition des copolymères la résistance mécanique dans tous les cas se baissait sensiblement tandis que la stabilité thermique s'élevait.

II. Les copolymères de vinylnaphthalène.

La polymérisation d' α et β -vinylnaphthalènes et leur copolymérisation avec le styrolène se réalisaient en bloc et en émulsion aqueuse selon le mécanisme radicalique.

Pour la polymérisation en bloc on employait comme initiateurs le peroxyde de benzoyle et l'azodinitrile isobutyrique; et pour celle en émulsion — les persulfates correspondants.

On a établi:

1. Les deux isomères de vinylnaphthalène se polymérisent à vitesse suffisante et à haut degré de conversion.

2. Les polymères d' α -vinylnaphthalène et ses copolymères avec le styrolène ont un moindre poids moléculaire et une résistance mécanique considérablement moindre par rapport aux polymères correspondants et copolymères de β -vinylnaphthalène obtenus dans les mêmes conditions.

3. Le polymère de β -vinylnaphthalène, malgré le degré de polymérisation relativement haut (760), possède, cependant, une résistance insuffisante (résistance spécifique au choc est près de $2 \text{ kg} \cdot \text{cm}^2$) ce qui peut être expliqué par la rigidité considérable de ses chaînes. Lors de la copolymérisation de β -vinylnaphthalène avec le styrolène la résistance mécanique des polymères obtenus s'accroît avec la teneur en styrolène du copolymère, la stabilité thermique diminuant.

4. Les polymères obtenus de vinylnaphthalène ont de hautes propriétés diélectriques ($\text{tg } \delta = 3-4 \cdot 10^{-4}$, $E = 2,5-2,6$ à 10^6 Hz et $\rho_v = 2 \cdot 10^{17}$).

Les résultats des études effectuées montrent que l'insertion dans la chaîne de polystyrolène des composés aromatiques multinucléaires augmente la température de ramollissement des composés macromoléculaires tout en gardant leurs hautes propriétés diélectriques.

25X1

Page Denied

Next 11 Page(s) In Document Denied

РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Д. Лим, М. Колински
(Чехословакия)

Автореферат

При полимеризации винилхлорида в растворах было определено участие реакции передачи цепи. В качестве растворителей применяли изопропилхлорид, 2,4-дихлорпентан и 2,4,6-трихлорпентан. Были определены константы передачи цепи для этих растворителей, что дает возможность путем экстраполяции вычислить способность поливинилхлорида к реакции передачи цепи.

Summary

The participation of chain transfer reactions in the polymerization of vinyl chloride in solutions has been elucidated. Isopropyl chloride, 2,4-dichloropentane and 2, 4, 6 trichloroheptane were used as solvents. The transfer constants for the solvents were determined, which by extrapolation allows the capacity of polyvinylchloride for chain transfer reactions to be determined.

Résumé

Dans la polymérisation de chlorure de vinyle en solution a été déterminée la participation de réaction de transfert de chaîne. Comme catalyseurs s'appliquaient le chlorure d'isopropyle, 2,4-dichloropentane et 2, 4, 6-trichloroheptane. Des constantes de transfert pour ces solvants ont été définies, ce qui donne la possibilité de calculer par l'extrapolation l'aptitude du chlorure de polyvinyle à la réaction de transfert de chaîne.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ХЛОРСТИРОЛА
В СТОЛБИКЕ ВОДНОГО РАСТВОРА С ЛИНЕЙНЫМ
ГРАДИЕНТОМ ПЛОТНОСТИ**

И. Зелингер
(Чехословакия)

В последнее время точное и быстрое определение плотности или изменения плотности в столбике линейного градиента плотности вошло в лабораторный обиход. С течением времени этим методом, кроме определения плотности, начали исследовать изменения плотности, сопровождающие биологические процессы [1], кристаллизацию полимера и т. п. Этим методом был определен состав сополимеров и составляющие текстильных материалов [2]. Бойер, Спенсер и Уилей [3] применили столбик градиента плотности для исследования кинетики полимеризации в массе; при этом они последовательно вносили кусочки полимер — мономерной смеси трехмерного полимера в столбик градиента плотности и по установившемуся положению определяли степень превращения.

Столбик градиента плотности не употребляли до сих пор для прямого исследования кинетики полимеризации; весь процесс контролировали непосредственным наблюдением столбика. Так как овладение этим способом исследования кинетики полимеризации создало бы ряд преимуществ, то он был применен для изучения радикальной полимеризации, инициированной системой перекись бензоила — диалкиланилин.

Принцип метода заключается в следующем.

Капли подходящего мономера вместе с инициирующей системой вводят в столбик линейного градиента плотности и с помощью катетометра наблюдают их меняющееся положение, отвечающее изменению их плотностей под влиянием происходящей полимеризации. По полученным данным рассчитывают кривую превращения. По своему принципу этот метод подобен дилатометрии, но отличается от нее тем, что полимеризуемый мономер вступает в прямое соприкосновение со средой столбика

градиента плотности, которая может на него влиять. Этим ограничен выбор мономера. Для того, чтобы мономер не растворялся в столбике градиента плотности, его плотность должна быть больше 1, так как невозможно приготовить столбик градиента плотности для плотностей, меньших чем 1, в которых бы не происходило растворения обычных мономеров. В качестве подходящего для этой цели мономера был избран *n*-хлорстирол.

Экспериментальная часть

Принцип приготовления столбика линейного градиента плотности основан на линейном изменении скорости истечения жидкости через капилляр при линейном изменении напора [4—6]. Для приготовления столбика был применен раствор поваренной соли. С помощью специальной аппаратуры было возможно создать столбик линейного градиента плотности длиной 100 см, причем градиент плотности применяемых столбиков составлял $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^{-4}$. В качестве сосуда для столбика градиента плотности применяли стеклянную трубку, запаянную с одного конца, длиной 105 см, диаметром 4 см. Специальная конструкция затвора этой трубки давала возможность создать линейный градиент плотности с различным содержанием растворенного кислорода, причем его содержание можно было определять количественно.

Полимеризационная система была приготовлена следующим способом: смесь *n*-хлорстирола, перекиси бензоила и диалкиланилина была получена в инертной атмосфере в смешивающей аппаратуре, очищена от кислорода и при помощи специального капилляра была помещена в столбик градиента плотности так, чтобы образовались шарики разной величины (0,1—0,7 см). Оставшийся мономер продолжал одновременно полимеризоваться при перемешивании азотом в смешивающей аппаратуре.

Обсуждение результатов

Влияние раствора столбика линейного градиента плотности на ход полимеризации

На рис. 1, 2, 3, 4 показан ход полимеризации шариков *n*-хлорстирола различной величины, инициированных системой перекись бензоила — диметиланилин, в столбиках градиента плотности, в которых было растворено различное количество кислорода.

Как вытекает из кривых, с увеличением концентрации растворенного кислорода и уменьшением диаметра полимеризуемых

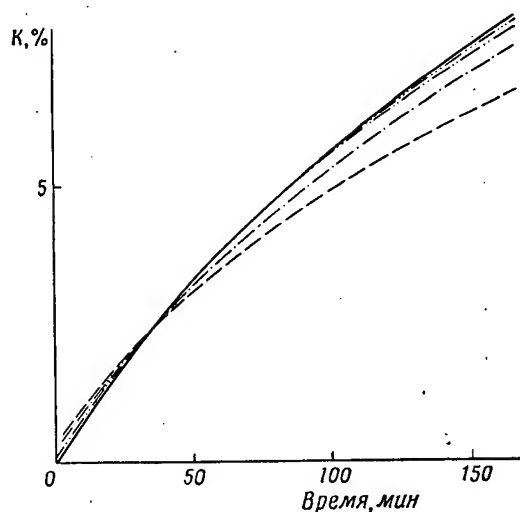


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации *n*-хлорстирола, инициированной системой перекись бензоила + N,N-диметиланилин, от диаметра шариков (*d*).

Концентрация кислорода, растворенного в растворе столбика градиента плотности, отвечает $0,50 \cdot 10^{-8}$ моль/л. — $d = 0,64$ см; — $d = 0,51$ см; — $d = 0,41$ см; — $d = 0,27$ см; — $d = 0,10$ см

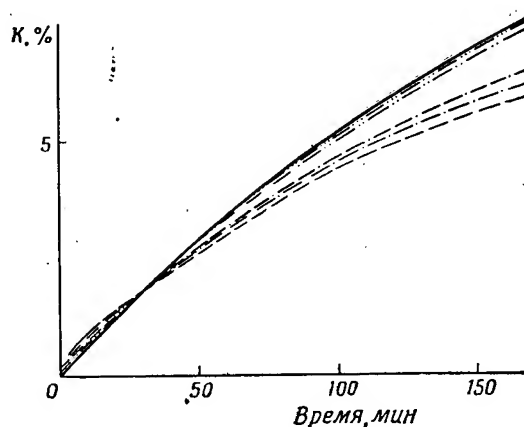


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации *n*-хлорстирола, инициированной системой перекись бензоила + N,N-диметиланилин, от диаметра шариков (*d*).

Концентрация кислорода, растворенного в растворе столбика градиента плотности, отвечает $1,28 \cdot 10^{-8}$ моль/л. — $d = 0,71$ см; — $d = 0,55$ см; — $d = 0,41$ см; — $d = 0,13$ см; — $d = 0,07$ см

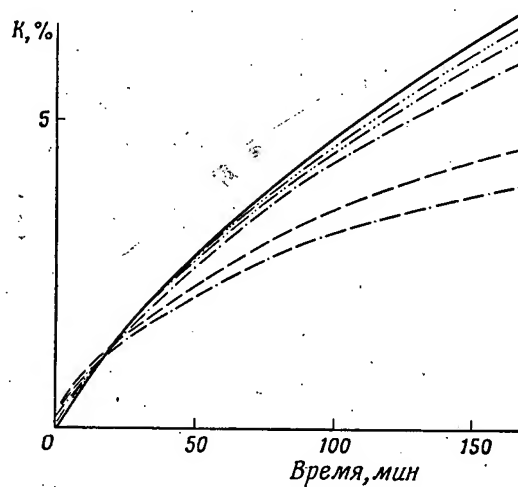


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации *n*-хлорстирола, инициированной системой перекись бензоила + N,N-диметиламин, от диаметра шариков (*d*).

Концентрация кислорода, растворенного в растворе столбика градиента плотности, отвечает $5,81 \cdot 10^{-3}$ моль/л. — $d = 0,68$ см; —...— $d = 0,46$ см; —...— $d = 0,36$ см; —...— $d = 0,26$ см; —...— $d = 0,11$ см; —...— $d = 0,07$ см

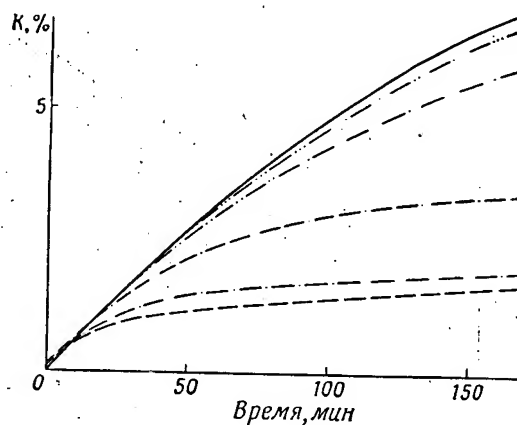


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации *n*-хлорстирола, инициированной системой перекись бензоила + N,N-диметиламин, от диаметра шариков (*d*).

Концентрация кислорода, растворенного в растворе столбика градиента плотности, отвечает $23,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л. — $d = 0,71$ см; —...— $d = 0,47$ см; —...— $d = 0,31$ см; —...— $d = 0,18$ см; —...— $d = 0,13$ см; —...— $d = 0,10$ см

шариков увеличивается различие в ходе их полимеризации. Как критерий влияния кислорода была выбрана скорость полимеризации (R) после истечения ускоряющего периода, т. е. после 15 минут К. Построением графика зависимости R и $1/d$ (рис. 5), т. е. величины обратно пропорциональной диаметру полимеризуемого шарика, была получена во всех случаях линейная зависимость, выражающая влияние диффузии кислорода через поверхность полимеризуемого шарика, так как она прямо пропорциональна удельной поверхности, т. е. отнесенной к единице объема:

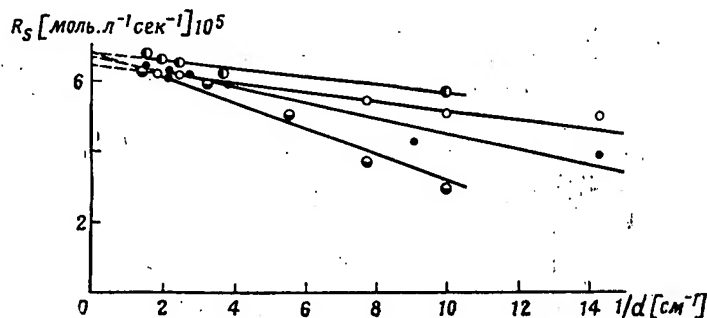


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации R от $1/d$ при различных концентрациях кислорода в растворе столбика градиента плотности

● — $0,50 \cdot 10^{-5}$ моль O_2/l ; ○ — $1,28 \cdot 10^{-5}$ моль O_2/l ; ● — $5,81 \cdot 10^{-5}$ моль O_2/l ; ● — $23,85 \cdot 10^{-5}$ моль O_2/l

Растворенный кислород замедляет полимеризацию и, как вытекает из рис. 6, на котором изображена зависимость между углом наклона прямых R_s (рис. 5) и концентрацией растворенного кислорода, он оказывает на этой стадии полимеризации решающее влияние на величину скоростей полимеризации отдельных шариков.

Первая стадия полимеризации, на которой маленькие шарики полимеризуются быстрее, была объяснена тем, что ход дисперсионной полимеризации сравнивали с одновременной полимеризацией в массе, которую проводили в смешивающей аппаратуре таким способом, что через остаток полимеризационной смеси продували сухой азот, а в определенных интервалах смесь вводили по каплям в столбик градиента плотности (кинетика № 3).

На рис. 7 видно, что у вводимых шариков степень превращения сначала больше, чем у шариков, постоянно полимеризующихся в столбике градиента плотности. В дальнейшей стадии, однако, полимеризация в аппаратуре достигает большей степени

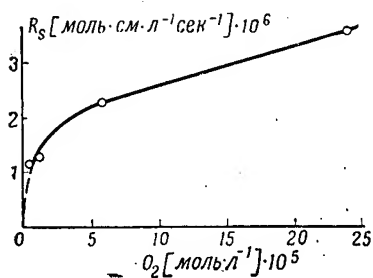


Рис. 6. Зависимость величин угловых коэффициентов прямых из рис. 5 (R_s) от концентрации кислорода в растворе столбика градиента плотности

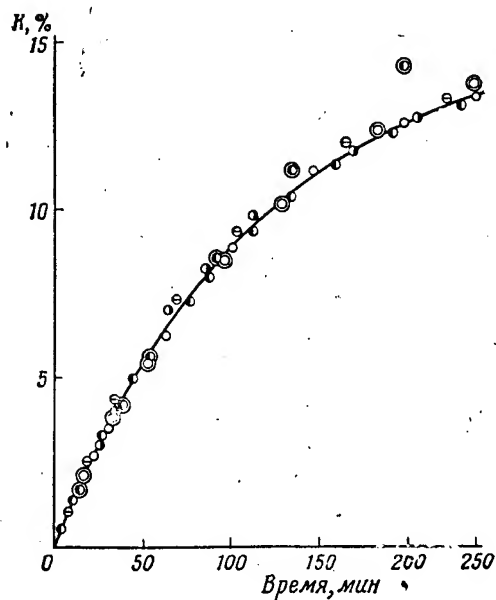


Рис. 7. Воспроизводимость дисперсионной полимеризации *n*-хлорстирола инициированной системой перекись бензоила + *N,N*-диметиламин в столбике линейного градиента плотности

● — кинетика № 1; ○ — кинетика № 2; ○ — кинетика № 3; ⊙ — сравнительные капли блочной полимеризации, проводимой в атмосфере сухого азота; ○ — кинетика № 4; ⊙ — сравнительные капли блочной полимеризации, проводимой в атмосфере азота в присутствии воды

превращения и превышает величины, найденные по градиенту плотности. Наоборот, в кинетике № 4, к оставшейся полимеризационной смеси была прибавлена в небольшом количестве дистиллированная вода. На рис. 7 видно, что в этом случае совпадение между шариками, полимеризующимися с самого начала в среде столбика градиента плотности, и между вводимыми шариками гораздо лучше. Вводимые шарiki имеют большую начальную скорость полимеризации, но достигают более низкой степени превращения. Эти результаты доказывают, что присутствующая вода влияет на полимеризацию таким образом, что она ускоряет разложение перекиси, что вызывает представление, как будто бы присутствовало большее количество амина [7]. Тот факт, что начальное ускоряющее влияние заметно прежде всего у маленьких шариков, объясняется их большой удельной поверхностью, через которую происходит диффузия воды в полимеризуемые шарiki.

На рис. 7 также можно наблюдать воспроизводимость результатов дисперсионной полимеризации в столбике градиента плотности.

**Исследование дисперсионной полимеризации
n-хлорстирола, инициированной системой
перекись бензоила + диалкиланилин, в столбике
линейного градиента плотности**

В дальнейшем описанным методом было установлено влияние заместителя в аминогруппе диалкиланилина и влияние заместителя в пара-положении в бензольном ядре анилина на ход полимеризации. Для этой цели были избраны следующие диалкиланилины:

- а) N,N-диметиланилин, N,N-диэтиланилин, N,N-ди-*n*-пропиланилин, N,N-ди-*n*-бутиланилин, N,N-ди-*n*-октиланилин,
- б) N,N-диаллиланилин,
- в) N,N-диметил-*n*-броманилин,
- г) N,N-диметил-*n*-толуидин.

Для сравнения влияния различных диалкиланилинов на полимеризацию *n*-хлорстирола был подсчитан порядок реакции относительно инициирующей системы и константа скорости для начальной стадии полимеризации. В дальнейшем была определена общая энергия активации. Чтобы можно было сравнить результаты, подсчет данных проводился для экстраполированного диаметра шарика, равного 0,6 см.

Было найдено, что полимеризация *n*-хлорстирола, инициированная системой перекись бензоила + диалкиланилин, проте-

кает в начальной стадии при постоянной концентрации мономера согласно следующему уравнению:

$$-\left(\frac{dM}{dt}\right)_0 = R_p = k[(Bz_2O_2)_0 \cdot (\text{диалкиланилин})_0]^n,$$

причем значения n и k для различных диалкиланилинов и температур приведены в табл. 1.

Таблица 1
Значения показателя n и константы скорости k для полимеризации n -хлорстирола, инициированной системой перекись бензоила + диалкиланилин

Диалкиланилин	Температура, °C	n	$k \cdot 10^3$
N,N-Диметиланилин	25	0,42	1,62
N,N-Диэтиланилин	25	0,37	1,15
N,N-Ди- n -пропиланилин	25	0,34	0,95
N,N-Ди- n -бутиланилин	25	0,34	1,00
N,N-Ди- n -октиланилин	25	0,33	1,00
n -Бром-N,N-диметиланилин	25	0,36	0,87
N,N-Диметил- n -толуидин	25	0,33	2,17
N,N-Диаллиланилин	25	0,33	0,36
N,N-Диметиланилин	15	0,43	0,59
N,N-Диметиланилин	35	0,41	3,11

Из табл. 1 видно, что для различных диалкиланилинов были найдены близкие по величине значения показателя n . Некоторая последовательность была отмечена в том случае, когда с увеличением длины алифатической цепи уменьшается показатель n . Изменение температуры в данном интервале практически не оказывает влияния на показатель полимеризации.

Одновременно с порядком реакции полимеризации была определена константа скорости k , значения которой также приведены в табл. 1.

Было найдено, что с увеличивающейся длиной алифатической цепи у третичного атома азота уменьшается (за исключением N,N-ди- n -пропиланилина) константа скорости полимеризации. Также двукратное замещение аллильным радикалом (N,N-диаллиланилин) снижает начальную скорость. Было подтверждено, что заместитель на бензольном ядре, находящийся в *пара*-положении, который притягивает электроны ($-Br$), вызывает небольшое замедление полимеризации, в то время как заместитель, отталкивающий электроны ($-CH_3$), является причи-

ной явного ускорения полимеризации по сравнению с N,N-диметиланилином [8—14].

Была определена общая энергия активации полимеризации *n*-хлорстирола, инициированного системой перекись бензоила + диалкиланилин. Найденные значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения общей энергии активации для полимеризации
n-хлорстирола, инициированной системой перекись
бензоила + диалкиланилин

Диалкиланилин	Общая энергия активации E , ккал/моль
N,N-Диметиланилин	$11,9 \pm 1,5$
N,N-Диэтиланилин	$11,9 \pm 1,4$
N,N-Ди- <i>n</i> -пропиланилин	$12,2 \pm 1,1$
N,N-Ди- <i>n</i> -бутиланилин	$11,8 \pm 1,5$
N,N-Ди- <i>n</i> -октиланилин	$12,4 \pm 0,7$
<i>n</i> -Бром-N,N-диметиланилин	$11,9 \pm 0,3$
N,N-Диметил- <i>p</i> -толуидин	$8,6 \pm 0,5$
N,N-Диаллиланилин	$11,5 \pm 1,0$

Как видно из табл. 2, общая энергия активации для дисперсионной полимеризации уменьшается с 23 ккал/моль — при инициировании тепловым разложением перекиси бензоила — в среднем до 11,9 ккал/моль при инициировании системой перекись бензоила — диалкиланилин за исключением N,N-диметил-*p*-толуидина, когда она составляет 8,6 ккал/моль.

Заключение

Результаты работы показывают, что метод исследования кинетики полимеризации в столбике раствора линейного градиента плотности дает точные и воспроизводимые результаты, является высокопроизводительным, требует небольшого количества мономера и инициатора и, кроме того, делает возможным наблюдать влияние среды на кинетику дисперсионной полимеризации.

Литература

- 1 K. Linderstrom-Lang, H. Lanz, Jr., Compt. rend. trav, lab. Carlsberg, Sér. chim., 21, 315, 1938.
- 2 S. Tessier, N. T. Woodberry, H. Mark, J. Polymer Sci., 1, 437, 1946.

3. R. F. Boyer, R. S. Spencer, R. M. Wiley, J. Polymer Sci., 1, 249, 1946.
4. O. Wichterle, J. Zelinger — доклад на научной конференции Пражского Химико-технологического института — 1 июня 1956 г.
5. J. M. Mills, J. Polymer Sci., 19, 585, 1956.
6. O. Wichterle, J. Zelinger, Chem. prum. 7, 265, 1957.
7. F. Hrabák — диссертация — фонд. Моск. института тонкой хим. технологии М. В. Ломоносова.
8. L. Horner, K. Scherf, Ann. Chimie, 573, 35, 1951.
9. M. Imoto, K. Takemoto, J. Polymer Sci., 19, 579, 1956.
10. J. Lal, R. Green, J. Polymer Sci., 17, 403, 1955.
11. E. Réthy, I. Gészy, Makromolek. Chem., 25, 176, 1958.
12. T. H. Meltzer, A. V. Tololsky, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5178, 1954.
13. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, Makromolek. Chem., 16, 10, 1955.
14. I. Gészy, E. Réthy, Makromolek. Chem., 25, 186, 1955.

Summary

A new micromethod is described for investigating dispersion polymerization. The method is based on the changes in density of a drop of the polymerizing monomer in a column of solution with a constant density gradient. The benzoyl peroxide-dialkylaniline induced polymerization of *p*-chlorostyrene in sodium chloride solution has been investigated.

With the aid of the method the effect of the medium (aqueous solution) on the polymerization reaction has been studied. The dependence of the dispersion polymerization upon the medium is the resultant of a decrease in the initial polymerization rate, by the water and a retardation of the polymerization by sorbed oxygen. The effect of the medium depends upon the specific surface area of the monomer-polymer drops.

In polymerization in the presence of N-alkylanilines it has been found that the polymerization rate decreases with increasing size of the aliphatic substituent at the nitrogen atom. The incorporation of bromine in the para position of aniline slows down the polymerization, whereas a methyl group accelerates it.

The rate of polymerization is expressed by the equation: $R_p = k(Bz_2O_2 / \text{dialkylaniline})^n$, the value of n approaching 0,35.

The over-all activation energy has been found equal to 11,9 kcal/mole for all dialkylanilines accepting N,N-dimethyl-*p*-toluidine for which the value was 8,6 kcal/mole.

Résumé

Une nouvelle méthode pour l'étude de polymérisation en dispersion est décrite dans le travail. La méthode est basée sur la variation de la densité de goutte de monomère polymérisé dans la colonne de solution à gradient constant de densité. On étudiait la polymérisation de *p*-chlorure de styrolène amorcée par le système peroxyde de benzoyle-dialcoylaniline en solution du sel de cuisine.

Par la méthode décrite on étudiat l'influence du milieu (solution aqueuse) sur le cours du processus de polymérisation.

Le déroulement de polymérisation en dispersion dépend du milieu de façon que l'eau augmente la vitesse initiale de polymérisation tandis que l'oxygène absorbé ralentit la polymérisation. L'influence du milieu dépend de la surface spécifique des gouttes monomère-polymériques.

Lors de polymérisation en présence de N-alcoylaniline on a trouvé que la vitesse de polymérisation chute au fur et à mesure de la croissance de substituant aliphatique chez l'azote. L'introduction du brome dans l'aniline (en *p*-position) ralentit la polymérisation, l'introduction du groupe méthylique l'accélère.

La vitesse de polymérisation est déterminée par l'équation

$$R_p = k(Bz_2O_2 / \text{dialcoylaniline})^n,$$

la valeur n est proche de 0,35.

On a trouvé que l'énergie d'activation est égale à 11,9 kcal/mol pour tous les dialcoylanilines sauf N,N-diméthyl-*p*-toluidine pour laquelle la valeur d'énergie d'activation est trouvée 8,6 kcal/mol.

25X1

Page Denied

Next 11 Page(s) In Document Denied

ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

И. Кёсслер, В. Матыска, Я. Полачек
(Чехословакия)

Старению полихлоропрена, сопровождающемуся выделением хлористого водорода и одновременно значительной адсорбцией кислорода, уделяется большое внимание [1,2]. Механизм ряда реакций, вызывающих старение, не был до сих пор полностью выяснен. Цель настоящей работы состоит в более точном описании изменений структуры, происходящих при старении полимера и проверке характера образующихся связей для получения основы для дальнейшего изучения механизма этих реакций.

Экспериментальная часть

Для опытов был использован свитпрен К, приготовленный эмульсионной полимеризацией хлоропрена при 35° в присутствии серы и канифоли, как эмульгатора, и дополнительно обработанный тетраэтилтиурамдисульфидом. Препарат приблизительно соответствует американскому неопрену GN. Полимер пересаждали из бензольного раствора по мере надобности от одного до трех раз.

Старение полимера исследовали при нормальной и при повышенной температуре (80—140°) в присутствии кислорода или азота. Полимер исследовали обычно в виде пленки с максимальной толщиной 0,15 мм. Описание методики вискозиметрического и осмометрического определения молекулярных весов и фракционирования [3], измерения диффракции рентгеновских лучей [4] и деструкции под действием ультразвука [5] приведено в других работах. Спектры поглощения в инфракрасной области пленок и растворов были получены на спектро-

метре Цейсса UR-10. В некоторых случаях снимали дифференциальные спектры поглощения пленок свежего полимера по отношению к пленке состарившегося полимера. Отщепление хлористого водорода проводили в особых, помещенных в термостате, сосудах, через которые пропускали газ (воздух, O_2 , N_2). Выделившийся хлористый водород поглощали в промывалках со щелочью и его определяли титрованием.

Результаты измерений

Дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам для свежего полихлоропрена, образца, состарившегося при дневном свете в присутствии воздуха при комнатной температуре, и для образца, подвергнутого искусственно-

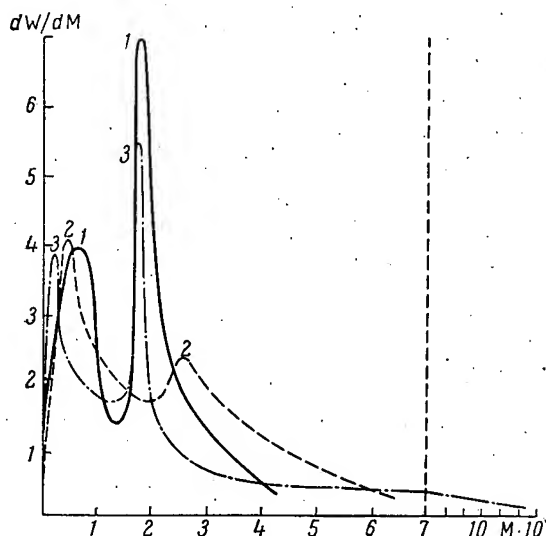


Рис. 1. Кривые распределения по молекулярным весам полихлоропрена свежего. (1), состарившегося на воздухе (2), нагревавшегося на воздухе 2 часа при 80° (3)

му старению при 80° в течение двух часов на воздухе, представлены на рис. 1. Вязкость бензольного раствора растворимой части первой фракции образца после двухчасового нагрева

очень быстро падала во время измерения и после 48 часов была намного ниже вязкости следующих фракций. Падение молекулярного веса второй фракции происходило медленнее, но все же намного быстрее, чем в случае всех остальных фракций,

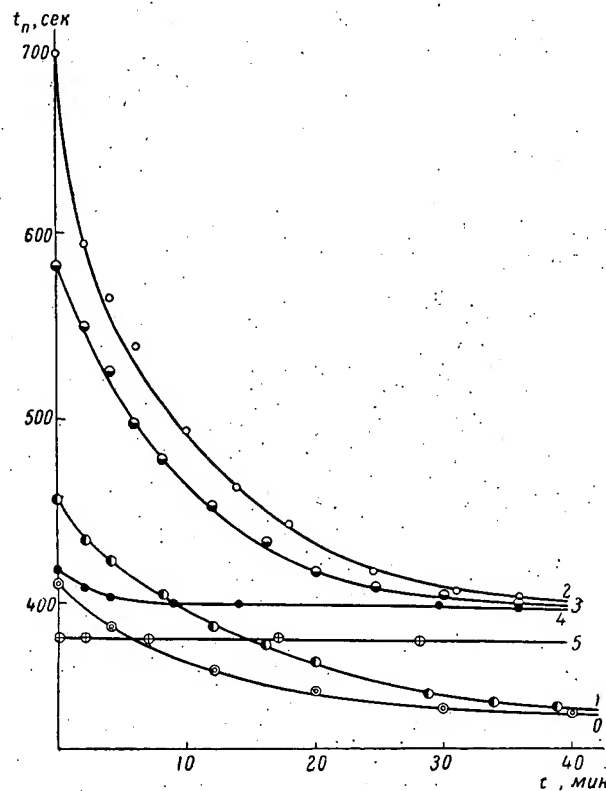


Рис. 2. Деструкция полихлоропрена под действием ультразвука. (0) — свежий образец, нефракционированный (1, 2, 3, 4, 5) — соответствующие фракции полимера, нагревавшегося 2 часа при 80° на воздухе; t_n — время действия ультразвука, t — время истечения из вискозиметра

которые изменили свою вязкость в течение 2 месяцев лишь незначительно.

Далее были исследованы изменения спектров поглощения в инфракрасной области пересажженного полимера, не подвергавшегося фракционированию, нанесенного в виде пленки на пластинку бромистого калия, при нагревании в течение раз-

личных периодов времени при 80°. Кроме этого определяли содержание групп $C=O$ в растворах различных фракций состарившегося полимера.

Процесс деструкции под действием ультразвука свежего, не подвергавшегося фракционированию, образца и фракций образца после его старения в течение 2 часов при 80°, показан на рис. 2.

Отщепление хлористого водорода исследовали в присутствии воздуха, O_2 , N_2 при различной температуре на образцах, трижды переосажденных. Кроме того изучали влияние способа приготовления образцов на скорость выделения хлористого водорода. Оказалось, что в одинаковых условиях выделение хлористого водорода протекает в чистом кислороде медленнее, чем на воздухе. Откачивание образца или его хранение в вакууме перед нагреванием значительно снижает скорость выделения HCl в азоте и на воздухе (рис. 3). Скорость выделения HCl также значительно замедляется во всех условиях проведения реакции при предварительном нагревании образца в растворе в присутствии анилина, и это замедление тем больше, чем дольше проводится нагревание.

На рис. 4 представлены изотермы кристаллизации образцов полихлоропрена, подвергавшихся нагреванию в течение различных периодов времени при 65°.

Конечные степени кристаллизации и полупериоды (относительные значения по отношению к свежему образцу) приведены в таблице.

Обозначение образца	Относительные значения		Обозначение образца	Относительные значения	
	$t_{1/2}$	k_{∞} , об. %		$t_{1/2}$	k_{∞} , об. %
Свежий каучук	1	1	Натуральный каучук	1	
65° С, 1 час	1,1	0,84	0,1% 3,0%	5	1
4 часа	1,2	0,72	0,2 2,52	8	0,94
15 час.	1,4	0,65	0,35 2,0	12	0,86
22 часа	1,5	0,62	0,4 1,52	17	0,91
50 час.	1,5	0,44	0,5 0,52	27	0,96
90° С, 1 час	1,2	0,61	0,7 0,32	35	0,91
4 часа	1,3	0,42	1,0 0,22	80	0,91
15 час.	1,6	0,33	1,3 0,12	68	0,91
22 часа	1,8	0,28			
100° С, 42 часа	2,2	0,11			

Обсуждение результатов

Первым этапом определения механизма старения полихлоропрена должно быть выяснение структурных изменений и анализ выделяющихся продуктов. Структурные изменения в значительной степени связаны с составом полимера. На основании приведенных результатов, полученных для полимера только одного типа, можно все же сделать некоторые заключения.

На основании кривых распределения по молекулярным весам, представленных на рис. 4, видно, что при старении полихлоропрена на воздухе при комнатной температуре и при повышенной температуре содержание высокомолекулярных фракций возрастает. Общая доля низкомолекулярных фракций при этом не изменяется, несмотря на то, что увеличивается доля более низкомолекулярных продуктов. С возрастающей температурой это уменьшение однородности сильно увеличивается (кривая 3, рис. 1). Поэтому ясно, что при окислении полихлоропрена происходит одновременно и структурирование и сокращение полимерных цепей. Значительный рост доли высокомолекулярных фракций при повышенной температуре показывает, что реакции структурирования в процессе старения на воздухе преобладают над реакциями деструкции.

О характере и степени структурирования можно судить по самопроизвольной деструкции растворов первых двух фракций полимера, нагревавшегося при 80° , по деструкции под действием ультразвука и по кинетике процесса кристаллизации.

То, что скорость самопроизвольной деструкции раствора первой и второй фракций полимера, подвергавшегося старению при повышенной температуре на воздухе, больше скорости деструкции остальных фракций, свидетельствует о том, что в реакции структурирования принимают участие главным образом связи более слабые, чем связь $C-C$ или $C-O$. Увеличение скорости ультразвуковой деструкции в 4,5 раза для состарившегося полимера подтверждает этот вывод. Наиболее вероятным является участие перекисной связи $-O-O-$, энергия которой приблизительно в 2,5 раза меньше энергии связи $C-C$ или $C-O$. Содержание перекисной связи, вероятно, значительно превышает содержание других типов поперечных связей, о чем свидетельствуют результаты изучения деструкции отдельных фракций под действием ультразвука. Фракции от 2^й до 4^й подвергались под действием ультразвука деструкции до определенной предельной длины цепи, причем у последующих фракций, начиная с пятой, деструкции уже не отмечалось (рис. 2). При деструкции образца,

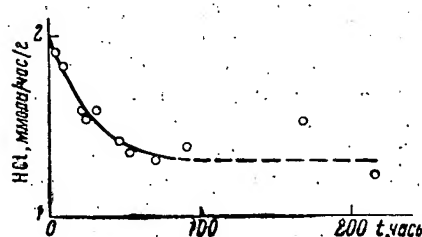


Рис. 3. Влияние времени эвакуирования на скорость отщепления хлористого водорода на воздухе при 80°; t — время эвакуирования.

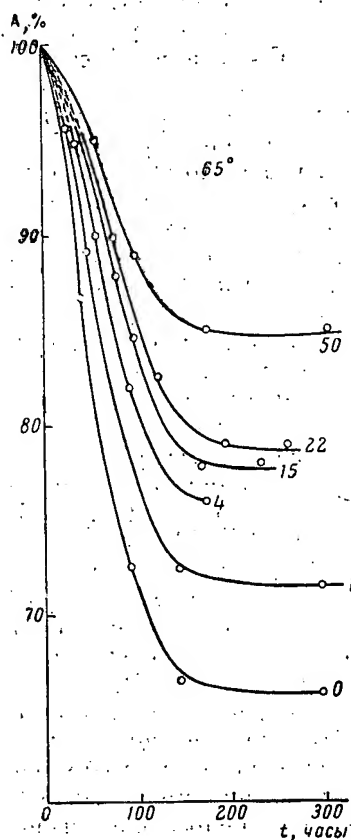


Рис. 4. Изменение аморфной доли хлоропрена со временем для образцов, нагревавшихся в течение различных периодов времени при 65° на воздухе: A — аморфная доля; t — время кристаллизации; цифры у кривых показывают время нагревания образцов в часах

не подвергавшегося фракционированию, вследствие разрыва связей образуются молекулы полимера с той же предельной длиной цепи, как и в случае более высоких фракций, но вязкость понижена из-за присутствия молекул, длина цепи которых ниже критической. Первая фракция полимера, нагревавшегося на воздухе при 80° и уже в начале опыта частично самопроизвольно подвергшегося деструкции, продолжает претерпевать этот процесс под действием ультразвука и доходит до той же длины цепей, как и не разделенный на фракции свежий образец. Это значит, что разрыву подверглись более слабые связи и образовались молекулы с той же длиной цепи, какие образуются в случае образца, не разделенного на фракции. Предельная длина цепи должна была бы тем больше приближаться к величине, достигнутой у фракций 2—4, чем большее число связей $C-C$ и $C-O$ принимает участие в структурировании.

При помощи спектров поглощения в инфракрасной области было доказано высокое содержание $C=O$ групп в первой фракции. В связи с тем, что характер окислительных реакций является радикальным, надо полагать, что параллельно содержанию $C=O$ групп изменяется и содержание остальных групп, содержащих кислород, а значит и содержание перекисей, что находится в согласии с выше приведенными результатами изучения деструкции под действием ультразвука. При изучении спектров поглощения в инфракрасной области, снятых в течение старения полимера, было найдено, что сначала уменьшается содержание группы OH (3310 см^{-1}). Одновременно начинает увеличиваться содержание группы $C=O$ ($1730-1800\text{ см}^{-1}$, карбоксильной и карбонильной). После незначительного увеличения содержания этой группы можно заметить понижение содержания групп CCl ($602-607\text{ см}^{-1}$), $CCl=CH$ (826 см^{-1}), $CR_1R_2=CHR_3$ (3025 см^{-1}) и CH_2 (1315 ; $2840-30$ и $2920-50\text{ см}^{-1}$). Изменения содержания группы $C=CH_2$ (910 см^{-1}) при этом установить не удалось, но по полосе 3080 см^{-1} можно предполагать, что содержание винильных групп увеличивается. Хорошо видно увеличение содержания сопряженных двойных связей (1602 см^{-1}). Полоса поглощения, соответствующая этим связям, расширяется в сторону более высоких частот, что могло бы быть связано с появлением групп $C=C$ и $-CO-C$. В более поздних фазах снова увеличивается широкая полоса поглощения при 3420 см^{-1} , соответствующая группе OH , и возрастает полоса поглощения $C-O$ в области 1100 см^{-1} . Наличие перекисей нельзя доказать, о чем упоминает и Фильд [6].

О характере структурных изменений, протекающих при старении, можно судить и по изотермам кристаллизации (рис. 4).

которые можно было для свежего и для состарившегося полимера описать соотношением Авраами [4]. При старении полихлоропрена значительно уменьшается конечная степень кристаллизации (таблица), несмотря на то, что скорость этого процесса изменяется лишь незначительно. Обратная картина наблюдалась в случае натурального каучука, вулканизованного разными способами. Из сравнения с результатами, полученными при изучении каучука, вулканизованного серой, вытекает, что степень структурирования полихлоропрена, нагревавшегося 42 часа до 100° , больше степени структурирования образца натурального каучука, содержащего 0,05% серы. На основании найденной зависимости конечной степени кристаллизации от времени нагрева образца и от температуры нагревания, можно показать, что общая энергия активации химической реакции, вызывающей понижение кристаллизации, практически равна ($8,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) энергии активации, найденной при выделении хлористого водорода ($9,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). При старении при температуре, превышающей фазовый переход первого рода, выделение HCl оказывает решающее влияние на величину доли, способной кристаллизоваться после охлаждения. При выделении хлористого водорода образуются сегменты, неспособные кристаллизоваться, но не снижающие подвижности цепи, так что скорость процесса кристаллизации в сущности не изменяется.

Изучение скорости выделения HCl и влияние эвакуирования подтвердило, в согласии с работой Кузьминского [7], важную роль свободного и связанного кислорода в этой реакции. Сравнение скорости выделения HCl для образцов, хранившихся на воздухе и в вакууме, показывает, что в отсутствие кислорода в значительной мере проявляются реакции, ведущие к понижению содержания реакционноспособных групп в полимере и к образованию устойчивых связей. В присутствии кислорода, наоборот, увеличивается число центров иницирования.

Обычные ингибиторы радикальных реакций (бензохинон, фенотиазин и т. п.) в значительной мере тормозят процесс. Опыты по нагреванию полимера с анилином показывают, что участки с аллильной структурой оказывают решающее влияние при иницировании процесса окисления.

В газообразных продуктах деструкции, проводимой при более высоких температурах в вакууме, было доказано методом масс-спектрометрического анализа наличие: HCl, CS_2 , COS, SO_2 , аминов и веществ с массами от 85 до 105. Нельзя исключить присутствия кислородсодержащих продуктов. В продуктах разложения одного только тетраэтилтиурамдисульфида было обнаружено наличие CS_2 , COS, SO_2 и аминов.

В присутствии этого соединения нельзя поэтому получить надежных результатов анализа продуктов.

Результаты опытов показывают, что реакции, протекающие при старении, инициируются окислительными реакциями, сопровождающимися образованием перекисных групп. На ход этих реакций влияет, таким образом, присутствие кислорода в любой фазе приготовления полимера. Отщепление перекиси вызывает реакции с развитой вырожденной цепью и экспоненциальный рост числа радикалов. Стабильными продуктами развития цепи являются группы $C=O$, $C-OH$ и $C-O$, но и сами перекиси сохраняются в полимере в течение долгого времени после окончания нагрева. Выделению HCl предшествует реакция передачи между молекулой полимера и любым радикалом. Радикал делает $C-Cl$ -связь атома хлора неустойчивой, и после отщепления хлористого водорода происходит передача радикала с последующим ослаблением связи следующего атома хлора. Подобный механизм предполагает Арльманн [8] для поливинилхлорида. Выделение HCl сопровождается структурированием, идущим главным образом, через образование перекиси. В среде кислорода выделение HCl может тормозиться реакцией кислорода с радикалами.

Большое влияние структуры полимера показывает, что для более точного выяснения отдельных фаз старения необходимо изучить приведенные реакции для ряда типов хлоропрена, приготовленных без каких-либо добавок.

Литература

1. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучука и резины, Москва, Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1957.
2. A. M. Neal, L. R. Mayo. В книге: G. S. Whitby, Synthetic Rubber, New York, J. Wiley and Sons, Inc., 1954.
3. J. Polacek, Coll. Czechosl. Chem. Com., в печати.
4. I. Kössler, L. Svob, J. Polymer Sci., в печати.
5. I. Kössler, J. Novobilsky, J. Polymer Sci., в печати.
6. J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman, J. Polymer Sci., 15, 51, 1955.
7. С. А. Кузьминский, П. Я. Песчанская, Докл. АН СССР, 85, 4317, 1955.
8. E. J. Arlman, J. Polymer Sci., 12, 547, 1954.

Summary

The aging of polychloroprene has been studied at normal and elevated temperatures in air, in oxygen and in nitrogen. A comparison of the molecular weight distribution curves for

fresh specimens and for specimens aged under various conditions showed that on aging the polymer de-homogenizes. A large increase in the high molecular fractions shows that reactions leading to structuration prevail over those leading to degradation. Structuration (at least in the beginning) is caused mainly by peroxide bonds to which bear witness the spontaneous and ultrasonic degradation of the first fractions of the aged polymer. This conclusion has also received support in a comparison of the ultrasonic degradation of unfractionated fresh and aged polymer. It can be seen from the infra red spectra that on aging in air there is an increase in the carboxyl, aldehyde, CO and OH group content, as well as in the number of conjugated double bonds. The number of $\text{CCl}=\text{CH}$, CH_2 and $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CHR}_3$ groups diminishes. The formation of conjugate double bonds was also found to take place during crystallization. The ultimate degree of crystallization greatly fell during the aging process (from 34 to 0%), the rate of crystallization obeying well the Avrami equation for $\mu = 2$ changed only to an insignificant extent. On the basis of the measurements made it has been concluded that on lowering the crystallization capacity to 3.5% the degree of structuration is larger than in the case of vulcanized natural rubber with a 0.05% sulfur content. The chemical reactions leading to loss in crystallizability proceed with an activation energy 8.5 Kcal/mole which approaches the value for the energy of activation of hydrogen chloride evolution (9.5 Kcal/mole). The evolution of hydrogen chloride is initiated by oxidation reactions and is connected with the polymer structure. Products of the decomposition of tetraethylthiuram disulfide or polysulfides were detected in considerable amounts among the gaseous aging products.

Résumé

On étudiait le processus de vieillissement du polychloroprène aux températures normale et élevée dans l'air, oxygène et azote. La comparaison des courbes de distribution des poids moléculaires pour les modèles frais et vieillis aux conditions différentes montre qu'au cours de vieillissement se produit la déhomogénéisation des polymères. Une grande augmentation des fractions macromoléculaires montre que les réactions aboutissant à la structuration se manifestent plus nettement que les réactions de destruction. La structuration est conditionnée (au moins au début) principalement par des liaisons peroxydes et la dégradation arbitraire et ultrasonique des premières fractions d'un polymère vieilli en témoigne. Cette conclusion est aussi confirmée par la

comparaison de vitesse de dégradation ultrasonique des polymères frais et vieilli nonfractionnés. D'après les spectres infra-rouges on voit que dans le cas de vieillissement en l'air s'accroît le contenu des groupes CO et OH; carboxyliques et aldéhydiques de même que nombre de doubles liaisons conjuguées. Le contenu des groupes $\text{C}=\text{CH}-$, CH_2 et $\text{CR}_1\text{R}_2 = \text{CHR}_3$ diminue. La formation de doubles liaisons conjuguées a été également trouvée à la cristallisation. Durant le vieillissement le degré limite de cristallisation diminuait sensiblement (de 34% à 0%), et avec cela la vitesse de cristallisation qui est bien, décrite par l'équation Avraly où $\mu = 2$ ne variait qu'un peu.

En se basant sur les résultats des mesures on a conclu qu'au baissement de capacité à cristallisation jusqu'à, 3,5% le degré de structuration est plus grand que dans le cas de caoutchouc vulcanisé avec 5% de soufre. Les réactions chimiques menant au baissement de l'aptitude de cristallisation se déroulent l'énergie générale d'activation $8,5 \text{ cal/mol}^{-1}$ qui est proche de l'énergie d'activation, déterminée suivant le dégagement d'hydrogène chloreux ($9,5 \text{ cal/mol}^{-1}$). Le dégagement d'hydrogène chloreux commence aux dépend des réactions d'oxydation et est lié à la structure de polymère. A l'aide d'analyse masse-spectrométrique on a trouvé dans des produits gazeux de vieillissement une quantité importante de produits de décomposition de tétraéthylthiuramdisulfide ou polysulfides.

25X1

Page Denied

Next 14 Page(s) In Document Denied

**ИЗУЧЕНИЕ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МАКРОРАДИКАЛОВ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА**

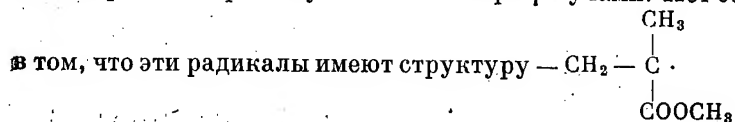
С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский
(СССР)

До настоящего времени исследование реакционной способности радикалов проводили в модельных системах по соотношению выходов различных продуктов реакции. Весьма желательно было бы провести прямые кинетические измерения.

Ранее нами было показано [1, 2], что при механической деструкции полимеров при температуре ниже точки стеклования в результате разрыва полимерных цепочек образуется значительное количество макрорадикалов, которое легко обнаруживается методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Радикалы эти в условиях вакуума (10^{-3} — 10^{-4} мм) сохраняются в течение многих часов и, будучи расположенными вблизи от поверхности, легко доступны действию различных химических агентов. Таким образом, подобные системы являются весьма удобным объектом для изучения реакционной способности макрорадикалов.

Разрушение проводили в несложном манипуляторе, позволяющем работать в вакууме и охлаждать образцы, в случае необходимости, до температуры жидкого азота. После механического разрушения (фрезерования) полимера в систему впускали известное количество исследуемого газа и изучали кинетику изменения ЭПР спектров макрорадикалов. Подобным образом исследован ряд полимеров — полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилен (ПЭ), поливинилацетат (ПВА) и др. Метод механического разрушения оказался общим методом получения различных макрорадикалов с неспаренным электроном на углеводе, кислороде или сере. Мы получили подобным образом макрорадикалы, например, полиметилметакрилата с характерным ЭПР-спектром, найденным также при полимеризации

мономера или при облучении полимера γ -лучами. Нет сомнений



Приводя частицы полимера в соприкосновение с тем или иным газом, мы наблюдаем процесс исчезновения основного спектра ПММА и нарастание нового характерного спектра (например, когда наблюдается реакция присоединения кислорода, окиси азота или нового мономера). В случае, когда наблюдается реакция передачи атома водорода, при которой образуется вместо макрорадикала низкомолекулярный радикал, спектр исчезает и новый спектр не образуется, так как низкомолекулярные радикалы существуют очень недолго, вследствие чего их средняя концентрация ничтожна и мы их попросту не обнаруживаем.

Примером передачи реакционного центра к низкомолекулярному агенту является реакция радикалов ПММА с изопропилбензолом. При комнатной температуре реакция проходит за несколько десятков минут при давлении паров изопропилбензола равном 0,1 мм и скорость ее мало зависит от температуры в изученном интервале (от 20 до 40°). Отсутствие влияния диффузии паров в полимер на кинетику доказывается строго экспоненциальной зависимостью количества макрорадикалов в системе от времени (рис. 1).

В случае реакции радикалов ПММА с кислородом наблюдался как диффузионный, так и чисто кинетический механизм, в зависимости от того, при какой температуре создавались радикалы. Если механическое разрушение ПММА проводили при комнатной температуре, то местный перегрев приводит, по-видимому, к тому, что часть макрорадикалов успевает продиффундировать в глубь полимера и становится сравнительно трудно доступной. Если же фрезерованию подвергали образцы, охлажденные до -100 — -150° , то такая диффузия почти не имела места и кинетика реакции с кислородом приближалась к экспоненциальной. (Подобное явление не наблюдалось при более медленном взаимодействии с изопропилбензолом). На рис. 2 показана в полулогарифмических координатах кинетика уменьшения количества радикалов ПММА в обоих случаях (кривые 1 и 2). Одновременно с ослаблением ЭПР-спектра первичных радикалов нарастает интенсивность спектра, характерного для радикалов перекисного типа [3]. Скорость процесса сильно зависит от температуры, увеличиваясь с уменьшением последней (рис. 2, кривые 1 и 2). Объясняется это, очевидно, тем, что температурная зависимость в данном случае определяется, в ос-

новном, не энергией активации взаимодействия макрорадикалов с кислородом (которая достаточно мала), а абсорбцией кислорода полимером.

Описываемые эксперименты дают возможность, в принципе, определить кинетические константы (энергию активации, предэкспоненциальный множитель), реакционную способность радикалов по отношению к реакциям отрыва водорода и присоединения, если независимым методом измерена растворимость соответствующих агентов в полимере.

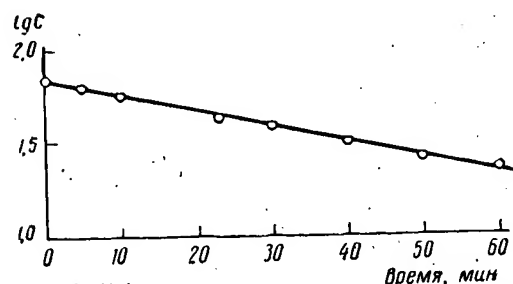


Рис. 1. Кинетика реакции радикалов ПММА с изопропилбензолом.

(C — количество радикалов в произвольных единицах)

Примером реакции присоединения является взаимодействие радикалов ПММА с различными мономерами, например со стиролом и α -метилстиролом. Реакция эта при комнатной температуре и давлении паров мономера около 20 мм идет не до конца и является обратимой: при понижении давления в системе вновь восстанавливается первоначальный спектр радикалов ПММА. Кроме того, при длительной откачке (порядка 10 час.) полностью исчезает и спектр самого ПММА-радикала. Эти факты показывают, что макрорадикалы претерпевают тепловую деструкцию путем отщепления мономерных единиц с конца. Реакция эта идет при комнатной температуре. Этим объясняется и многочасовое выделение мономера из частичек ПММА в глубоком вакууме. Кинетика исчезновения макрорадикалов ПММА в вакууме соответствует мономолекулярному закону. Рекомбинационный механизм исчезновения макрорадикалов в среде полимера, по нашим наблюдениям, отсутствует. Чтобы рекомбинация произошла, необходимо, чтобы у макрорадикала подвижность была бы достаточно велика и он мог продиффундировать за не слишком большое время на длину порядка размеров макромолекулы, т. е. на 10^{-6} см. В большинстве случаев для этого требуется огромное время.

Для исследования подвижности макромолекул независимым методом мы измеряли диффузию полиизопрена, меченного тритием, в полиизопреновый каучук по убыли активности образца по мере углубления радиоактивных молекул. Применение трития придает методу большую чувствительность. Длина, на которой поток β -электронов трития ослабляется в e раз, составляет для каучука $0,9 \mu$. Следовательно, углубление меченых

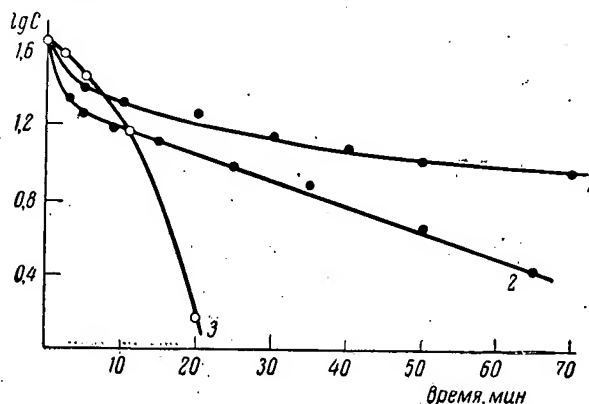


Рис. 2. Кинетика реакции радикалов ПММА с кислородом

1 — макрорадикалы получены при 20° , 2 — макрорадикалы получены фрезированием охлажденного полимера при 20° ; 3 — то же, при -50° (C — количество радикалов в произвольных единицах).

молекул на $0,1 \mu$ уже может быть измерено; таким образом наш метод измеряет диффузию на длине 10^{-5} см . Оказалось, что пришлось деструктировать меченый полиизопрен до молекулярного веса 30 000, чтобы время диффузии сделать порядка 1 суток при 100° , что дает для этого случая порядок величины коэффициента диффузии $D \approx 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$. Следовательно, даже в эластическом полимере диффузия макрорадикалов на длины порядка размеров макромолекулы невероятна и гибель макрорадикалов должна происходить всегда путем переноса неспаренного электрона на какую-либо низкомолекулярную примесь, способную диффундировать и рекомбинировать с другой элементарной частицей.

Литература

1. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 29, 358, 1959.

2. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, *Высокомолек. соед.*, 1, 136, 1959.
 3. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, *Докл. АН СССР*, 122, 1053, 1958.
-

Summary

The formation of macroradicals in the mechanical degradation of polymers gives the means for the direct kinetic determination of macroradical reactivity (reaction of the macroradicals with each other and with various low molecular substances). The free radical concentration was determined by means of ER spectroscopy. With the aid of this method a study was made of the characteristic reactions such as recombination, removal of a hydrogen atom, addition, etc.

For some polymerization reactions brought about by the action of catalysts of the type of alkaline metals an alternative radical type mechanism has been postulated (Overberger reaction — polymerization of methylacrylonitrile by lithium in liquid ammonia). In such systems macroradicals may be directly detected by the radiospectroscopic method.

A study of the polymerization of pure monomers at high degrees of conversion showed that macroradicals attaining a high molecular weight become stabilized, growing very slowly. This permits one to accumulate large numbers of them in the polymerization medium. The polymerization kinetics in such viscous systems are found to be much more complicated than in the initial stages of the process, when this condition is not significant.

A variety of reactions of the macroradicals in the viscous medium is observed on thermal degradation of polymers in the absence of oxygen. They may be described and interpreted on the basis of the more fundamental knowledge obtained in studies of the properties of macroradicals in the process of polymerization.

Résumé

La formation des macroradicaux par suite de destruction mécanique des polymères donne la possibilité de l'étude cinétique directe de la réactivité des macroradicaux (réaction des macroradicaux entre eux-mêmes et avec diverses substances à bas poids

moléculaire). La concentration des radicaux libres était déterminée à l'aide d'EPR-spectroscopie. Par cette méthode ont été étudiées les réactions typiques de recombinaison, d'élimination de l'atome d'hydrogène, d'addition etc.

Pour quelques réactions de polymérisation sous l'action des catalyseurs du type des métaux alcalins a été postulé un mécanisme alternatif du type radicalique (réaction Overberger — polymérisation du méthacrylonitrile sous l'effet du lithium dans l'ammoniac liquide). Les macroradicaux dans ces systèmes peuvent être révélés par méthode radiospectroscopique directe.

L'étude de la polymérisation des monomères purs lors des conversions profondes montre que les macroradicaux gagnant un haut poids moléculaire se stabilisent et croissent très lentement. Ce fait permet d'accumuler en milieu polymérisé des concentrations considérables des macroradicaux. La cinétique de polymérisation dans les systèmes visqueux pareils devient beaucoup plus complexe qu'aux stades initiaux du processus lorsque cette circonstance n'est pas essentielle.

De diverses réactions des macroradicaux en milieu visqueux sont observés pendant la destruction thermique des polymères en l'absence d'oxygène. Ces réactions peuvent être comprises et décrites sur la base des données plus élémentaires qui ont été obtenues par suite de l'étude des propriétés des macroradicaux au cours de polymérisation.

25X1

Page Denied

Next 10 Page(s) In Document Denied

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Х. С. Багдасарьян, Э. А. Силицина
(СССР)

Ингибирующее действие некоторых классов ароматических соединений на винильную полимеризацию было объектом многих исследований [1—7]. Однако имеется мало систематических количественных данных, которые позволили бы проследить влияние структурных факторов на константу скорости взаимодействия различных полимерных радикалов с различными ингибиторами ароматического ряда.

Нами было исследовано ингибирующее действие некоторых классов ароматических соединений на полимеризацию метилакрилата [8], винилацетата [9], акрилонитрила [10] и метилметакрилата.

В настоящей статье рассмотрены некоторые общие выводы из этих исследований.

Скорость полимеризации определяли dilatометрическим методом при 50°, инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты. Все опыты были проведены в отсутствие воздуха и при малой степени превращения. Среднюю степень полимеризации вычисляли из характеристической вязкости образовавшихся полимеров. Концентрация ингибиторов не превышала 0,2 моль/л, а в большинстве случаев была значительно меньше этой величины. Метилакрилат применяли в смеси с этилацетатом (концентрация метилакрилата 5,5 моль/л), акрилонитрил — в растворе в диметилформамиде (концентрация акрилонитрила 3,05 моль/л).

В отсутствие ингибиторов скорость полимеризации всех мономеров была строго пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора.

Величину $k_x K_p$, где k_x — константа скорости реакции

полимерного радикала с молекулой ингибитора; K_p — константа роста цепи, определяли из уравнения [11, 12]:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{2} (1 + \lambda) \frac{K_0}{K_0^2} \frac{v}{M^2} + \frac{K_m}{K_p} + \beta \frac{k_x}{K_p} \frac{X}{M}, \quad (1)$$

где K_0 и K_m — константы скорости обрыва и передачи цепи через мономер; v — скорость полимеризации; M — концентрация мономера, X — концентрация ингибитора; λ — доля реакции диспропорционирования при взаимодействии полимерных радикалов между собой; β — коэффициент, величина которого определяется механизмом реакции ингибирования. Если реакции регенерации (реиницирования) цепи отсутствует, то β заключено между 1 и 2 [12].

Сумма первых двух членов в правой части уравнения (1) равна обратной величине степени полимеризации P' в отсутствие ингибитора и при том же значении v/M^2 , как и в опыте в присутствии ингибитора. Таким образом,

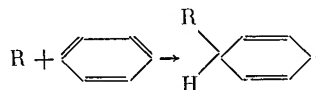
$$\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P'} \right) \frac{v}{M^2} = \beta \frac{k_x}{K_p} \frac{X}{M} \quad (2)$$

Величина P' находится из зависимости $1/P$ от v/M^2 для неингибированной полимеризации. Такие кривые для 50° были получены раньше для метилметакрилата [11], метилакрилата [8, 13], винилацетата [9] и акрилонитрила [10]. Уравнение (2)

позволяет определить $\beta \frac{k_x}{K_p}$. В приведенных таблицах указаны значения k_x , для вычисления которых использованы следующие значения K_p при 50° : винилацетат 1590^1 , метилакрилат 1000^1 , акрилонитрил 1000^2 л/моль·сек. Во всех случаях принято, что $\beta = 2$, что соответствует образованию двух полимерных молекул в результате первичного взаимодействия полимерного радикала с молекулой ингибитора.

В табл. 1 приведены значения констант k_x для реакций полимерных радикалов с ароматическими углеводородами (ВА, МА, АН — полимерные радикалы, соответственно, винилацетата, метилакрилата и акрилонитрила).

Химизм этих реакций, по-видимому, заключается в присоединении полимерного радикала к молекуле углеводорода по общей схеме:



¹ Вычислено из выражений для K_p , приведенных в [14].

² Вычислено из данных [15] и [10].

Таблица 1
Константа K_x для некоторых углеводородов при 50°

Углеводороды	Величина K_x (л/моль·сек) для радикалов			Средство к метиль- ному радикалу
	ВА	МА	АН	
Бензол	—	—	—	1
Толуол	2,1	—	—	—
Ксилол	2,6	—	—	—
Дифенил	4,6	<0,2	—	5
Нафталин	25,5	<0,2	—	22
Фенантрен	98	2,6	—	27
Антрацен	36000	100	1800	820

с образованием малореакционноспособных радикалов пентадиенильного типа. В настоящее время имеются опытные данные [16, 17], из которых непосредственно вытекает, что активные радикалы, например, фенильные, даже с бензолом гораздо охотнее вступают в реакцию присоединения, чем в реакцию отщепления атома водорода от кольца. В случае толуола и ксилола возможна также реакция отрыва метильного атома водорода.

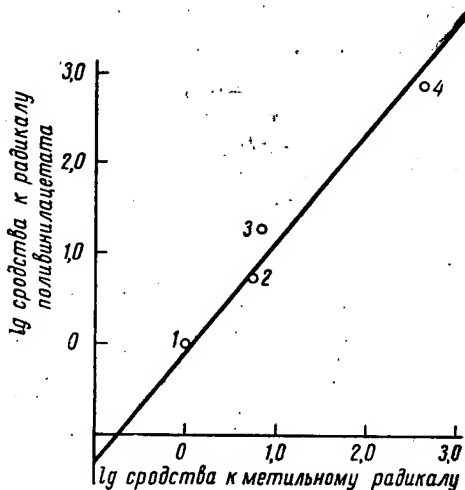


Рис. 1. Реакционноспособность ароматических углеводородов по отношению к метильному и поливинилацетатному радикалам.

1 — дифенил; 2 — нафталин; 3 — фенантрен; 4 — антрацен.

Как видно из табл. 1, величина k_x для поливинилацетатного радикала на два порядка величин больше, чем для полиметилакрилатного радикала. k_x изменяется симбатно с величиной сродства к метильному радикалу по Шварцу [18], причем существует линейная зависимость между $\lg k_x$ и \lg (метильного сродства) (рис. 1) [19].

Таблица 2
Константа k_x для замещенных бензола при 50°

Молекула	Величина k_x (л/моль·сек)		Сродство к метильному радикалу
	ВА	МА	
Бензол	—	—	1
Толуол	2,1	—	3,6
Бромбензол	3,3	—	—
Бромтолуол	3,6	—	—
Толуилонитрил	6,7	—	—
Бензонитрил	7,1	<0,1	12,2
Ацетофенон	16	<0,25	—
Фенол	21	<0,2	—
Дифениламин	24	—	—
Анилин	26	<0,1	—
Бензофенон	50	<0,15	—
Бензоилхлорид	64	<0,15	—
Нитробензол	19000	4,6	—

В табл. 2 приведены значения констант k_x для различных производных бензола.

Табл. 2 позволяет сделать следующие выводы. Как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители увеличивают реакционную способность фенильного кольца. Исключительное положение занимает нитробензол, для которого константа k_x на 3—4 порядка величин больше, чем для других производных бензола. Это дает основание полагать, что нитробензол реагирует с радикалами по месту нитрогруппы, тогда как другие производные бензола присоединяют радикалы к фенильному кольцу, причем заместитель в кольце оказывает сравнительно слабое влияние. Интересно, что фенол и амины реагируют медленнее, чем бензофенон и бензоилхлорид. Можно сделать вывод, что гидроксильный и аминный водород не принимают непосредственного участия в реакции с полимерными радикалами.

Таблица 3
Константы k_x для нитросоединений при 50°

Молекула	Величина k_x (л/моль·сек) для радикалов		Константа Гаммета, σ
	ВА	МА	
<i>n</i> -Нитроанилин	8500	2,67	—0,66
<i>n</i> -Нитрофенол	15500	4,26	—0,36
<i>n</i> -Нитротолуол	18600	4,86	—0,17
<i>m</i> -Нитроанилин	—	4,21	—0,16
<i>m</i> -Нитротолуол	—	4,12	—0,07
<i>m</i> -Нитрофенол	—	5,62	—0,002
Нитробензол	19300	4,64	0
<i>m</i> -Нитроанизол	—	7,27	0,115
<i>n</i> -Нитробензойная кислота . .	43000	10,7	0,265
<i>m</i> -Динитробензол	113000	30,9	0,71
<i>p</i> -Динитробензол	116000	—	0,778
Тринитробензол	760000	204,0	1,42

В табл. 3 приведены значения констант k_x для ряда пара- и мета-замещенных нитробензола.

Как видно из табл. 3, величина k_x для нитросоединений зависит от заместителя, введенного в молекулу нитробензола. Влияние заместителей подчиняется правилу Гаммета (рис. 2,

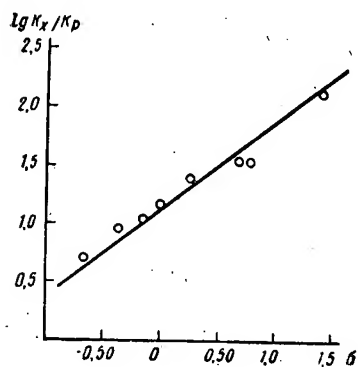
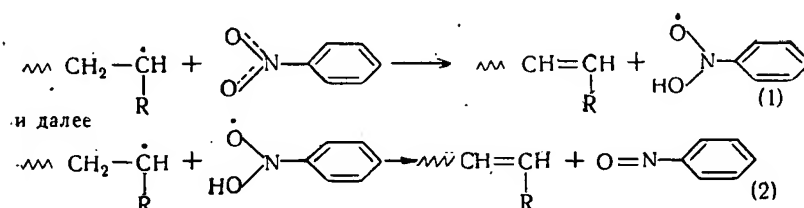


Рис. 2. Зависимость $\lg k_x/K_p$ от констант Гаммета при полимеризации винилацетата.

см. также [8]), причем электроакцепторные заместители увеличивают k_x . Подчинение этих реакций правилу Гаммета непосредственно указывает на взаимодействие полимерных радикалов с боковой цепью, т. е. с нитрогруппой. Более подробные исследования показали [8, 9], что каждая молекула нитросоединения обрывает рост двух реакционных цепей, причем каждая реакционная цепь приводит к образованию одной полимерной молекулы, т. е. $\beta=2$. С этими данными согласуются следующие реакции:



Реакция присоединения полимерного радикала к нитрогруппе [20] менее вероятна. Известно, что реакционноспособный фенильный радикал не реагирует с нитрогруппой ароматических нитросоединений, а присоединяется к кольцу. Реакции (1) и (2) протекают легко вследствие большой подвижности атома водорода в полимерных радикалах. Реакции передачи цепи через молекулы мономера, по-видимому, протекают таким же путем [13].

В табл. 4 сопоставлены константы k_x для представителей трех классов типичных ингибиторов.

Таблица 4
Константы k_x для различных радикалов

Ингибитор	Величина k_x (л/моль·сек) для полимерных радикалов			
	ВА	МА	АН	ММ ²
Бензохинон	—	810 ¹	1300	2200 ¹
Антрацен	36000	100	1800	0
м-Динитробenzол	113000	31	0	2 ¹

¹ Значения констант для 44°; пересчитаны из данных Кайса [5,6], считая, что $K_p = 400$.

² ММ — полиметилметакрилатный радикал.

В табл. 4 полимерные радикалы помещены в порядке убывания их «общей» реакционной способности. При отсутствии полярного эффекта константы k_x должны убывать в этом порядке для всех молекул. Полярный эффект вызывает отклонения от указанной закономерности. Так, с электроноакцепторной молекулой бензохинона с наибольшей скоростью реагирует полиметилметакрилатный радикал, обладающий наименьшей электроноакцепторной способностью в указанном ряду.

С другой стороны, динитробензол не реагирует с полиакрилонитрильным радикалом, что можно объяснить сильной электроноакцепторной способностью обеих частиц. Напротив, с электронодонорной молекулой антрацена электроноакцепторный

полиакрилонитрильный радикал реагирует с большей скоростью, чем это следует из «общей» реакционной способности этого радикала.

Литература

1. S. Foord, J. Chem. Soc., 48, 1940.
2. G. Schulz, Makromolek. Chem., 1, 94, 1947.
3. J. Breitenbach, Z. Elektrochem., 60, 286, 1956.
4. P. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1051, 1950.
5. J. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
6. J. Kice, J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
7. Б. А. Долгопоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР, Москва, 1955, 303.
8. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1958, 2663.
9. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, (в печати).
10. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, (в печати).
11. Х. С. Багдасарьян, Диссертация. Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 1950.
12. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.
13. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 22, 1181, 1948.
14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, Москва, 1959.
15. W. Behgoudh, S. McIntosh, R. Thomson, Nature, 184, 266, 1959.
16. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, Е. А. Израилевич, Ж. физ. химии, 31, 1019, 1957.
17. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, (в печати).
18. M. Szwarc, J. Polymer Sci., 16, 367, 1955.
19. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии (в печати).
20. P. Bartlett, G. Hammond, J. Polymer Sci., 6, 617, 1951.

Summary

A quantitative study of chain transfer and inhibition reactions makes it possible to determine the ratios k_x/k_p where k_p and k_x are the chain growth and transfer constants. Since the absolute values of the constants k_p are known for a number of monomers it is possible to determine the absolute values of the constants k_x .

We have investigated the inhibiting action of some types of aromatic compounds in the polymerization of vinyl acetate, methyl acrylate, acrylonitrile and methyl methacrylate.

In the polymerization of vinyl acetate the inhibiting effect of the aromatic hydrocarbons increases in the order: toluene,

diphenyl, naphthalene, phenanthrene, anthracene. The logarithm of k_x is linearly related to the logarithm of the methyl affinity.

The inhibiting effect increases on incorporating substituents, both electrodonating and electron accepting, in the benzene ring. There is no relation, however, between the value of k_x and Hammett's σ -constant. An outstanding position is assumed by nitrobenzene of which the k_x constant is by 3—4 magnitudes higher than that of the other substituted benzenes.

The incorporation of substituents in the meta and para positions of the benzene ring follows the Hammett rule, the electron-donating substituents causing a decrease in the k_x values.

Similar relations are observed in the polymerization of methylmethacrylate, but the absolute values of k_x are by 3—4 magnitudes lower than in the polymerization of vinyl acetate. Because of this under the experimental conditions ($k_x < 0.21/\text{mole. sec.}$ at 50°) the interaction of the polymethylacrylate radical with molecules of the addition agent was not revealed in the case of many of the substances investigated, for instance of all monosubstituted benzenes, excepting nitrobenzene.

A comparison of the k_x values for polyvinylacetate, polymethylacrylate, polymethylmethacrylate and acrylonitrile radicals permits a number of conclusions to be made concerning the influence of the polar factor on radical reactions.

The data obtained lead to definite conclusions as to the inhibiting mechanism of aromatic compounds. The primary act is the addition of the polymer radical to the aromatic ring with the formation of a non-reactive radical. In the case of nitro compounds, the polymer radical reacts with the nitro group, probably, by transferring to it a β -hydrogen atom.

It has been found that in the polymerization of vinyl acetate in the presence of the inhibitors in question each molecule of the latter terminates two kinetic chains; regeneration of the chains does not take place and the polymer molecules form as the result of disproportionation between the polymer radical and the radical formed during interaction of the former with the inhibitor molecule.

Résumé

L'étude quantitative des réactions de transition de chaîne et d'inhibition permet de définir les valeurs k_x/k_p , k_p et k_x , constante de vitesse de croissance et de transition de chaîne. Comme les valeurs absolues de la constante k_p sont connues pour certains monomères il devient aussi possible de définir les valeurs absolues de la constante k_x .

Nous avons étudié l'action inhibitrice de certaines classes des aromatiques sur la polymérisation de l'acétate de vinyle, de l'acrylate de méthyle, de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle.

Dans le cas de polymérisation de l'acétate de vinyle l'action inhibitrice des aromatiques s'accroît suivant l'ordre toluène, diphenyle, naphthalène, phénanthrène, anthracène. $\log k_x$ est lié linéairement à \log de l'apparenté méthylique.

Par suite d'insertion dans le noyau de benzène des substituants aussi électrodonneurs qu'électroaccepteurs l'action inhibitrice s'accroît. Ici, on observe l'absence de quelque relation entre la valeur k_x et les constantes σ Hammet. Une position exclusive est occupée par le nitrobenzène pour lequel la constante k_x est de 3—4 ordres plus grande que pour d'autres dérivés de benzène.

Si l'introduire dans une molécule de nitrobenzène les substituants en méta- et para-position l'action inhibitrice change suivant la règle Hammet, les substituants électrodonneurs diminuent k_x .

Si polymériser l'acrylate de méthyle on peut observer les relations analogiques cependant les valeurs absolues des constantes k_x est de 3—4 ordres moindres que dans le cas de polymérisation d'acétate de vinyle. C'est pourquoi pour plusieurs composés étudiés par exemple pour tous les substituants de benzène sauf le nitrobenzène l'interaction du radical de polyméthylacrylate avec les molécules des additions n'a pas été trouvée dans les conditions de nos effets.

$$(k_x < 0,2 \text{ 1/mol sec. à } 50^\circ)$$

La comparaison de valeur k_x pour des radicaux polymériques d'acétate de vinyle, de méthylacrylate, de méthacrylate de méthyle et d'acrylonitrile permet de faire quelques conclusions relatives à l'influence du facteur polaire sur les réactions radicaliques.

Les données obtenues aboutissent à certaines conclusions concernant le mécanisme d'inhibition par les aromatiques. L'acte primaire d'inhibition consiste à l'addition de radical polymérique au noyau aromatique suivie par la formation de radical non — réactionnel. Dans le cas des composés nitriques le radical polymérique réagit avec le nitro — groupe probablement par transfert à elle de β -atome d'hydrogène.

On constate que pendant la polymérisation de l'acétate de vinyle avec les inhibiteurs que nous avons étudiés chaque molécule de l'inhibiteur rompt deux chaînes cinétiques, la régénération des chaînes ne s'effectue pas, les molécules polymériques se forment par suite de réaction de disproportionation d'un radical polymérique et d'un radical qui s'est formé grâce à l'interaction du radical polymérique avec la molécule d'inhibiteur.

**КИНЕТИКА
ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ**

Ф. Тюдеш, И. Кенде, М. Азори
(Венгрия)

Ингибирующее действие ароматических нитросоединений, открытое Остромысленским [1], исследовали раньше Форд [2] и Прайс [3]. Последние исследования Инамото и Симамура [4], а также Норриса [5] показывают, что первичная атака макрорадикалов происходит по месту атома кислорода нитрогруппы.

Кинетические исследования действия нитросоединений были проведены в случае винилацетата [6, 7], метилметакрилата [8] и метилакрилата [9, 10, 15]. В настоящей работе было проведено кинетическое исследование ингибирующего действия симм. тринитробензола и его замещенных производных на инициированную полимеризацию стирола. Для выяснения влияния замещения на реакционную способность было исследовано влияние, следующих заместителей: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, и $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Методика работы, применяемая в настоящем исследовании, в основном была идентична описанной нами раньше [11] методике. Полимеризацию вели при 50° ; инициатором служил азоизобутиронитрил.

Указанные нитросоединения оказались слабыми ингибиторами полимеризации стирола. Во время периода ингибирования постепенно повышается скорость полимеризации, но стационарная скорость полимеризации остается немного ниже, чем в случае неингибированного процесса. Такое влияние ингибитора можно наблюдать на рис. 1, на котором изображены кривые, полученные в присутствии тринитробензола.

Согласно этому следует полагать, что эти соединения оказывают ингибирующее действие в двух последующих стадиях; в первой стадии (во время периода ингибирования) действует

первоначальный ингибитор, который при этом превращается в более слабый (примерно в 20 раз) замедлитель.

Известные кинетические закономерности ингибированной полимеризации [6, 12] оказались неприменимыми для точного

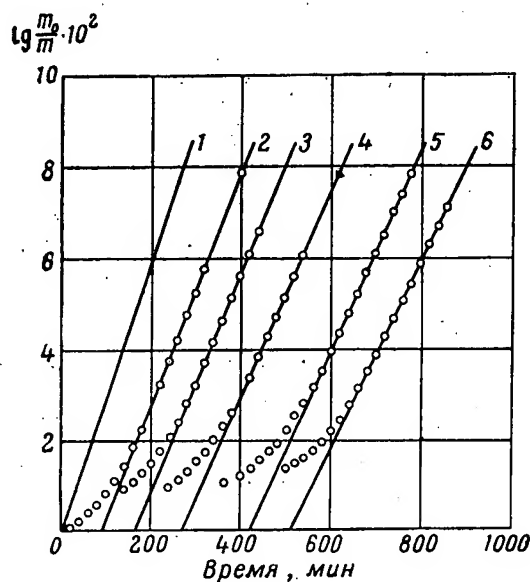


Рис. 1. Кинетические кривые ингибирования, полученные в присутствии тринитробензола
1 — NH_2 ; 2 — OH ; 3 — OCH_3 ; 4 — CH_3 ; 5 — Cl ; 6 — $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

определения кинетических параметров. Поэтому пришлось разработать основные кинетические закономерности для случая ингибирования, сопровождаемого замедлением. Первая попытка нами была сделана несколько лет тому назад [13, 14].

В частности, были выведены уравнения для скорости ингибированной полимеризации, для кинетики расходования ингибитора, а также формула для определения длительности периода ингибирования (t_i), на основе кажущегося периода ингибирования (t'), определяемого из дилатометрических данных. Были также разработаны приемы определения констант ингибирования (k_i), замедления (k') и стехиометрического коэффициента (μ), показывающего число свободных радикалов, дезактивируемых одной молекулой ингибитора.

Как было указано выше, проводили измерения с целым рядом замещенных тринитробензола. В качестве примера здесь

приводим подробные данные для основного соединения — тринитробензола; эти данные собраны в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики полимеризации тринитробензола

 $x_0 = 0,119$

№	$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/\bar{x} \cdot 10^3$	t°	t_i	$\frac{w_{ст}}{w}$	φ'_0	k_3/k_2
2	0,881	0,728	92	131	0,850	0,163	—
3	1,55	1,29	166	213	0,849	0,201	—
4	2,25	1,89	269	326	0,761	0,277	64,4
5	2,30	2,79	418	483	0,734	0,314	64,1
6	4,02	3,42	508	575	0,683	0,319	—

В этой таблице x_0 и z_0 — начальные концентрации инициатора и ингибитора, \bar{x} — средняя концентрация инициатора во время периода ингибирования, w — скорость полимеризации без ингибитора, $w_{ст}$ — скорость полимеризации после периода ингибирования, φ'_0 — параметр замедления, k_2 — константа скорости роста цепи.

На рис. 2 показаны зависимости $t_i = F\left(\frac{z_0}{x}\right)$ и $t' = F\left(\frac{z_0}{x}\right)$.

Как видно из рисунка, кажущаяся длительность периода ингибирования не является линейной функцией отношения z_0/\bar{x} , а в то же время значения t_i , полученные расчетным путем, очень хорошо укладываются на прямую.

Поскольку константа скорости иницирования известна [16—18], то можно определить значение μ . Для тринитробензола мы получили $\mu = 2,98 \pm 0,1$.

Из данных dilatометрических измерений было определено значение k_3/k_2 . Несколько таких типичных кривых показано на рис. 3.

Наконец, в табл. 2 собраны все основные кинетические параметры исследованных ингибиторов; здесь β — константа замедления.

Известно, что полярные факторы могут оказывать существенное влияние на скорость радикальных реакций [19]. При исследовании кинетики ингибированной полимеризации метилакрилата, Синицыной и Багдасарьяном [10] было найдено, что в случае мета- и пара-замещенных нитросоединений константы скорости ингибирования подчиняются правилу Гаммета,

Таблица 2

Кинетические характеристики ряда ингибиторов

Заместитель	k_5/k_2	μ	k_5^{++}/k_5^{*+}	β
— NH ₂	11,8	$3,78 \pm 0,2$	0,12	10
— OH	211	$2,68 \pm 0,1$	1,94	20
— OCH ₃	20,3	$2,96 \pm 0,2$	1,08	17
— CH ₃	14,6	$3,43 \pm 0,2$	0,77	26
— H	64,2	$2,98 \pm 0,1$	1,04	37
— Cl	58,5	$2,73 \pm 0,1$	1,74	49
— CO ₂ C ₂ H ₅	42,5	$4,04 \pm 0,1$	0	48

причем константа ρ , характеризующая реакцию, имеет значение $+0,8$.

Нами была сделана аналогичная попытка, установить связь между полученными значениями k_5/k_2 с константами Гаммета.

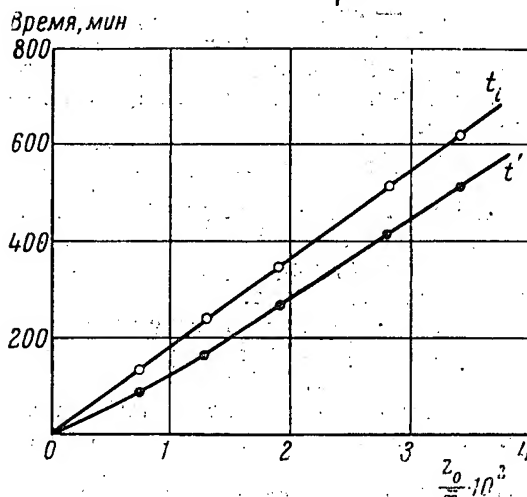


Рис. 2. Зависимости $t_i = F\left(\frac{z_0}{x}\right)$ и $t' = F\left(\frac{z_0}{x}\right)$

в присутствии тринитробензола.

Эта задача, однако, затрудняется тем обстоятельством, что в данном случае мы имеем дело с замещением в орто-положении. Но поскольку орто- и пара-положения, в грубом приближении, можно считать равноценными, если только не имеются особые

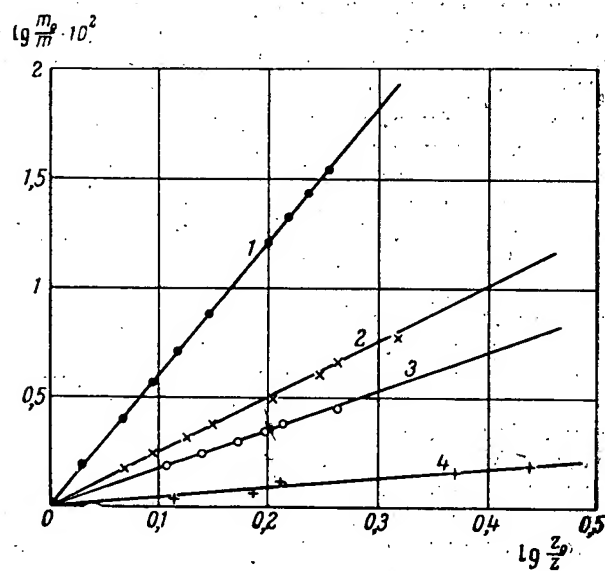


Рис.3. График для определения k_5/k_2 :

1 — тринитротолуол; 2 — этиловый эфир тринитробензойной кислоты; 3 — хлористый пикрил; 4 — пикриновая кислота.

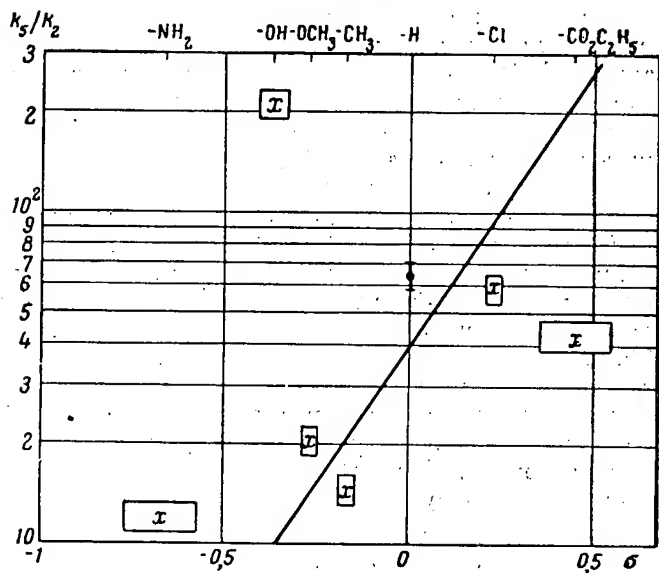


Рис. 4. Зависимость k_5/k_2 от констант Гаммета.

пространственные затруднения, то для расчета мы принимали значения σ , определенные для пара-заместителей. И использованные данные были взяты из работы [20]. Таким образом был получен рис. 4. На этом рисунке показана зависимость $k_5/k_2 = F(\sigma)$.

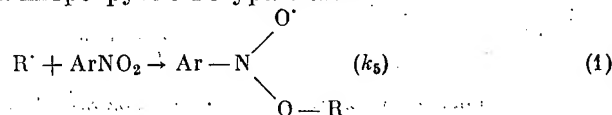
Как видно из рисунка, в случае заместителей $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ и $-\text{Cl}$ (т. е. заместителей не слишком большого объема) выполняется правило Гаммета. При этом ингибирующая способность соединения тем выше, чем выше электроноакцепторное свойство заместителя. По этим данным $\rho \approx +1,6$. В случае группы $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ реакционная способность намного ниже, чем следовало бы по правилу Гаммета. Этот факт объясняется, по-видимому, уменьшением сопряжения из-за больших пространственных затруднений.

В случае заместителей $-\text{NH}_2$ и, в особенности, $-\text{OH}$ ингибирующая способность значительно выше, чем ожидаемая по правилу Гаммета. Нельзя, однако, не заметить, что эти аномалии обнаруживаются у соединений, которые имеют внутримолекулярную водородную связь. В частности, хорошо известно, что такой случай наблюдается у *o*-нитрофенола [21]; здесь наличие водородной связи доказано спектром комбинационного рассеяния. Для объяснения повышенной реакционной способности этих соединений, таким образом, мы должны предположить, что водородная связь оказывает добавочное электроноакцепторное действие на нитрогруппу.

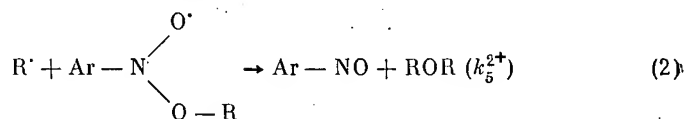
Такое «аномальное» поведение $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ групп обнаруживается не только в нашем случае. По данным Сивининой и Багдасарьяна [10] при ингибированной полимеризации метилакрилата наблюдается такой же эффект; так, отношение констант скорости ингибирования *o*- и *n*-нитроанилинов равно 1,27, а для *o*- и *n*-нитрофенолов — 2,54.

То обстоятельство, что стехиометрический коэффициент не является четным числом, как следовало бы ожидать для ингибитора-молекулы, а колеблется в пределах 2,7—4,0 (см. табл. 2), кажется на первый взгляд странным. При рассмотрении наших данных можно обнаружить следующую тенденцию — электронодонорные заместители увеличивают стехиометрический коэффициент.

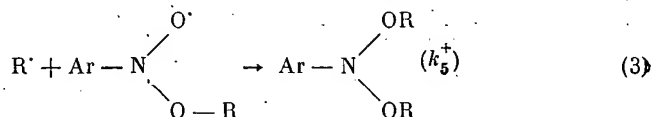
Поскольку $\mu > 1$, то ингибитор может участвовать только в нескольких последовательных реакциях. В связи с этим следует остановиться на механизме ингибирования. По недавним исследованиям [4, 5] первая реакция — присоединение макрорадикала к нитрогруппе по уравнению:



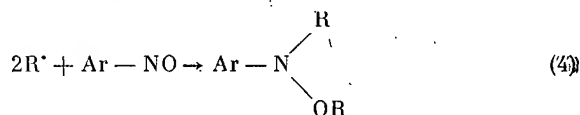
Относительно дальнейшей судьбы этого промежуточного радикала имеются два различных предположения: Инамото и Симамура [4] полагают, что указанный радикал распадается по мономолекулярной реакции с образованием нитрозосоединения и радикала RO \cdot ; Хаммонд и Бартлетт [22] считают вероятным протекание следующей реакции:



По-видимому, следует учесть и реакцию присоединения радикалов



Наконец, по данным [4] и [5] из реакционной смеси можно выделить замещенные гидроксилламины. Поскольку последние могут образовываться только из нитрозосоединений, то следует предположить еще и реакцию:



Соответственно механизму, представленному уравнениями (1—4) можно определить стехиометрический коэффициент. Используя условие стационарности (относительно концентрации всех промежуточных продуктов), мы получаем

$$\mu = 2 \left\{ 1 + \frac{k_5^{2+}}{k_5^+ + k_5^{2+}} \right\} \quad (5)$$

Стехиометрический коэффициент, соответствующий этому механизму, может плавно меняться в пределах от 2 до 4 в зависимости от отношения скоростей реакций (2) и (3), что и наблюдается на опыте. С помощью выражения (5) можно рассчитать k_5^+/k_5^{2+} . По-видимому, это отношение, подобно k_5/k_2 , тоже должно зависеть от значения σ , причем теоретически ожидается, что $\rho^+ - \rho^{2+} > 0$. Рис. 5, на котором изображена эта зависимость, подтверждает все вышесказанные предположения.

В результате из графика получаем $\rho^+ - \rho^{2+} = 1,05$. Это означает, что при введении электронодонорного заместителя

уменьшается положительный заряд на «ключевом» углеродном атоме, и тем самым ослабевает связь N — O, и одновременно ускоряется реакция (2), что соответственно повышает стехиометрический коэффициент.

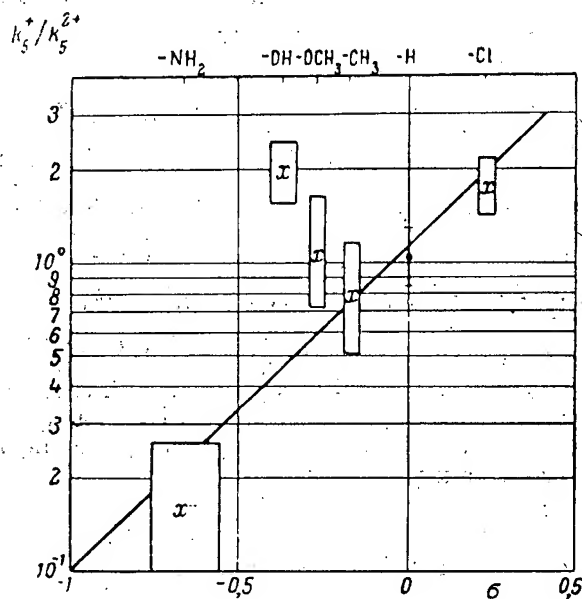


Рис. 5. Зависимость k_5^+/k_5^{2+} от констант Гаммета.

Значения k_5^+/k_5^{2+} не подчиняются правилу Гаммета в случае заместителей $-\text{OH}$ и $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Для группы $-\text{OH}$ значения k_5^+/k_5^{2+} выше «нормального». Поэтому можно предполагать, что водородный мостик существует даже в промежуточном радикале. Наоборот, у $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ мы получили значение $\rho = 4,04 \pm 0,1$, что, по-видимому, объясняется полным отсутствием реакции (3). Если принять во внимание имеющийся у $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ большие стерические препятствия, этот результат не является неожиданным.

Литература

1. I. I. Ostromyslinsky, M. Y. Shipard, USA Pat. 1550323, 1925.
2. S. Y. Foord, J. Chem. Soc., 1940, 48.
3. C. C. Price, P. A. Durham, J. Amer. Chem. Soc., 65, 757, 1943.
4. N. Inamoto, O. Simamura, J. Org. Chem., 23, 408, 1959.
5. W. P. Norris, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4239, 1959.
6. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1051, 1950.

7. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3969, 1952.
8. I. L. Kiu, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
9. З. А. Синицына, X. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.
10. З. А. Синицына, X. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.
11. F. Tüdös, V. Türost, Acta Chimi Hung., 15, 389, 1959.
12. C. H. Bamford, W. Y. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon. The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms. London Butterworths Sci. Publ., 1958.
13. Ф. Тюдёш, Кандидатская диссертация, Ленинград, 1956.
14. F. Tüdös, N. J. Smirnow, Acta Chim. Hung., 15, 401, 1958.
15. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Москва, Изд. АН СССР, 1959, стр. 142.
16. A. V. Tobolsky, I. A. Offenhach, J. Polymer. Sci., 16, 311, 1955.
17. J. P. Hook Van, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 33, 429, 1958.
18. F. Tüdös, H. C. Brown, J. Org. Chem., Доклад на Симпозиуме по макромолекулярной химии, Висбаден, 1959.
19. W. K. Wilmarth, N. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4543, 4551, 1955.
20. D. H. Daniel Mc, A. C. Brown, J. Org. Chem., 23, 420, 1958.
21. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии, т.2, Москва, 1958, стр. 244.
22. G. S. Hammond, P. D. Bartlett, J. Polymer Sci, 5, 617, 1950.

Summary

A kinetic study has been made of the inhibiting action of sym.-trinitrobenzene and its derivatives on the initiation of styrene polymerization. The effect of substituents was investigated on the examples of $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

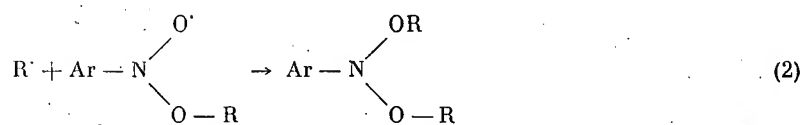
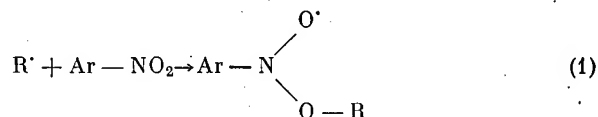
The nitrocompounds were found to be weak inhibitors of styrene polymerization. They bring about a well defined phase of inhibition during which the reaction mixture usually darkens. During the inhibition phase the rate of polymerization gradually increases, but the steady state polymerization velocity is much lower than during the non-inhibited process. It may be possible that the initial inhibitor transforms to a retarder about 20 times weaker.

In the light of this the basic equations of inhibition followed by retardation have been derived. Such are for example equations for the polymerization rate, for the kinetics of inhibitor consumption and also a formula for determining the duration of the inhibition phase on the basis of dilatometric data. Procedures have also been developed for determining the inhibition and retardation

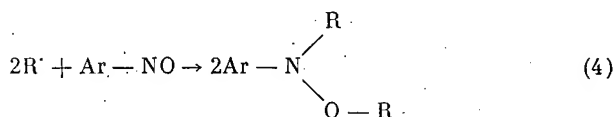
components and the stoichiometric coefficient for the number of radicals desactivated by one molecule of inhibitor.

The inhibition constants (as well as retardation constants) have been shown to obey the Hammett rule in the case of substituents of small volume ($-H$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-Cl$). The inhibiting capacity of the compounds is the higher the higher electron-acceptor properties of the substituent. In the case of the $-CO_2C_2H_5$ group the activity is below that expected from the Hammett rule, which is evidently the result of a decrease in conjugation. In the case of OH and NH_2 substituents the activity is much above that given by the rule, because the hydrogen bond has an additional electron acceptor effect on the nitro group.

Based on reported data and upon our own investigations the inhibiting mechanism may be represented by the following scheme



and finally



In conformity with this mechanism one molecule of inhibitor may react with 2-4 radicals depending upon the velocity ratio (2) and (3). Electron-donor substituents increase the negative charge on the oxygen atoms and hence accelerate reactions (3), with corresponding increase of the stoichiometric coefficient. In the case of OH the stoichiometric coefficient is below the «normal» and hence it may be believed that a hydrogen bond is present even in the presence of an intermediate radical formed during reaction 1.

On the contrary with $CO_2C_2H_5$ a much lower stoichiometric than the «normal» coefficient equal to 4 has been obtained. This means that in this case because of the steric difficulties reaction (2) does not take place.

Résumé

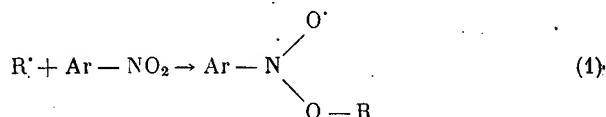
On a effectué une étude cinétique de l'action inhibitrice du sym.-trinitrobenzène et ses substitués sur la polymérisation initiée du styrolène. Comme exemple pour l'étude de l'influence des substituants ont été pris $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

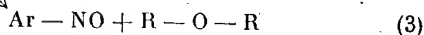
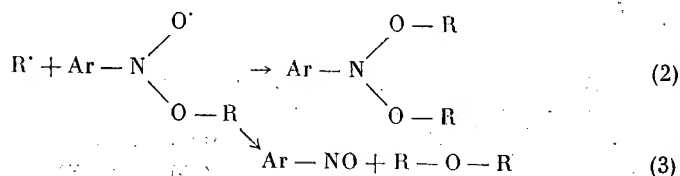
Les nitro-composés indiqués se sont trouvé de faibles inhibiteurs de polymérisation du styrolène. Ils provoquent une période d'inhibition assez nettement exprimée durant laquelle le mélange réactionnel, en général, devient foncé. Pendant le période de l'inhibition la vitesse de polymérisation s'accroît successivement mais la vitesse de polymérisation stationnaire reste un peu plus basse que pour le processus non-inhibité. On peut supposer que l'inhibiteur initial passe en relantisseur 20 fois plus faible.

Conformément à ce fait on a déduit les équations principales d'inhibition suivie par le ralentissement ainsi que les équations pour la vitesse de polymérisation, la cinétique de la dépense d'inhibiteur de même que la formule pour la définition de la durée de la période d'inhibition en partant des données dilatométriques. On a également élaboré les procédés pour déterminer les constantes d'inhibition, de ralentissement et le coefficient stéchiométrique montrant le nombre des radicaux libres, désactivés par une molécule d'inhibiteur.

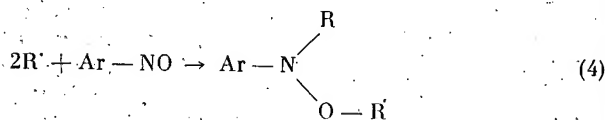
On a établi que les constantes d'inhibition (de même que de ralentissement) se soumettent à la règle de Hammet dans le cas des substituants à un petit volume ($-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$). La capacité inhibitrice de composé est d'autant plus haute que les propriétés électro-acceptrices de substituant sont plus hautes. Dans le cas du groupe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ l'activité est plus basse que devrait être selon la règle de Hammet ce qui est probablement expliqué par la conjugaison diminué. Et dans le cas du substituant $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ l'activité est beaucoup plus haute que selon la règle de Hammet car la liaison d'hydrogène exerce une action d'acceptation électronique supplémentaire sur le groupe nitré.

En se reposant sur les données littéraires ainsi que sur celles de nos études le mécanisme d'inhibition peut-être présenté par le schéma suivant:





Et enfin



Selon ce mécanisme une molécule d'inhibiteur peut réagir avec 2-4 radicaux en fonction du rapport des vitesses des réactions (2) et (3). Les substituants électrono-donneurs augmentent la charge négative sur les atomes et accélèrent ainsi la réaction (3); le coefficient stéchiométrique conformément s'accroît. Dans le cas de $-\text{OH}$ le coefficient stéchiométrique est plus bas du «normal» c'est pourquoi on peut supposer que la liaison d'hydrogène existe même dans le radical intermédiaire qui se forme dans la réaction (1). Au contraire pour le substituant $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ on a obtenu la valeur du coefficient stéchiométrique égale à 4 ce qui signifie que dans ce cas à cause des encombrements la réaction 2) ne s'effectue pas.

25X1

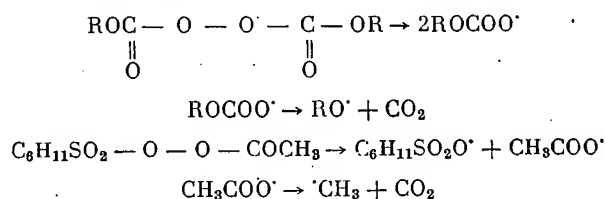
Page Denied

Next 9 Page(s) In Document Denied

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ РАСПАДА НЕКОТОРЫХ ПЕРАНГИДРИДОВ И ПЕРЭФИРОВ

*Г. А. Разувеев, Л. М. Терман,
В. Р. Дихтеров, В. С. Этлис*
(СССР)

Реакции перекисных соединений с растворителями очень подробно исследованы для ацильных перекисей и гидроперекисей. В последние годы опубликованы работы по синтезу целого ряда новых перекисных инициаторов полимеризации, но разложение их в различных растворителях изучено еще недостаточно полно. Большой интерес представляют эфиры надугольной кислоты и перекись ацетилциклогексансульфонила [1, 2], которые распадаются по следующей схеме [3]:



Нами была исследована кинетика и продукты реакций перекиси ацетилциклогексансульфонила (I), дибензил- (II) и дидицилогексилпероксидикарбонатов (III) в различных растворителях. На основании полученных кинетических данных показано, что распад следует кинетическому закону первого порядка по перекиси (табл. 1, 2).

Скорость разложения I в зависимости от растворителя убывает в ряду: *изо*-C₃H₇OH > циклогексан > C₆H₆ > CCl₄; следует отметить близкие между собой значения энергий активации. Для II и III то же наблюдается явление при употреблении всех растворителей, кроме спиртов. Кажущаяся энергия активации в бензиловом спирте оказалась на 5 ккал/моль меньше, чем в бензоле и дибутилфталате. Это позволяет предполагать

Таблица 1

Численные значения констант скоростей разложения
и кажущихся энергий активации I в различных растворителях

Температура, °C	Константа скорости $k \cdot 10^3$, сек ⁻¹			
	изо-С ₃ H ₇ ОН	цикло- гексан	С ₆ H ₆	CCl ₄
18	5,12	—	—	—
20	13,90	9,59	—	—
25	30,20	15,54	—	—
30	50,20	34,50	—	—
35	—	—	5,76	—
40	—	127,90	11,30	4,15
45	—	—	21,55	7,02
50	—	—	—	16,45
55	—	—	74,00	29,70
<i>E</i> , ккал/моль	25,6	23,4	25,6	26,8

Таблица 2

Численные значения констант скоростей разложения и кажущихся
энергий активации II и III в различных растворителях

Темпера- тура, °C	Константы скорости $k \cdot 10^3$, сек ⁻¹				
	дициклогексилперокси- карбонат		дибензилперокси- карбонат		
	С ₆ H ₆	циклогексан	С ₆ H ₆	С ₆ H ₅ (COOC ₆ H ₅) ₂	С ₆ H ₅ CH ₂ ОН
35	—	—	—	—	2,93
40	—	—	—	—	5,9
45	4,15	3,83	1,1	1,75	15,57
50	8,46	7,61	3,19	3,09	22,36
55	16,28	11,18	8,3	7,5	47,9
60	34,8	20,35	17,97	13,25	80,9
<i>E</i> , ккал/моль	29,7	28,8	31,8	32,1	26,8

инициированный распад в спиртах. Продукты, выделенные при реакции перекисей с растворителями, приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

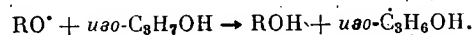
Выход продуктов разложения перекиси ацетилциклогексансульфонила в различных растворителях (моль/моль перекиси) (начальная концентрация C_0 составляет 0,7 моль/л)

Выделенные продукты	Растворители			
	изо- $C_8H_{17}OH$ (20°)	циклогексан (35°)	C_6H_6 (50,4°)	CCl_4 (55,4°)
CH_4	0,64	0,62	0,26	—
CO_2	0,95	0,96	0,54	0,93
$C_6H_{11}SO_3H$	0,72	0,53	0,59	0,58
$C_6H_9SO_3H$	0,02	0,08	0,27	0,32
$C_6H_{11}SO_2OCH_3$	0,26	0,40 ¹	0,20	0,17
$C_6H_{11}SO_2OC_6H_{11}$	—	—	—	—
CH_3COOH	0,57	—	—	—
CH_3COCH_3	0,02	—	0,34	—
C_6H_{10}	—	0,067	—	—
CH_3Cl	—	—	—	0,62
C_2Cl_6	—	—	—	0,24
HCl	—	—	—	0,08
Смола	—	—	10 ²	Следы

¹ Смесь метилового и циклогексилового эфиров циклогексансульфонилсноты.

² % из расчета на вес перекиси.

По продуктам распада можно сделать предположение о том, что при реакции указанных перекисей с растворителями происходит взаимодействие растворителей со свободными радикалами, образующимися за счет диссоциации связи $O-O$. С другой стороны, наблюдаются процессы, которые проходят без участия растворителя, возможно вследствие реакций свободных радикалов в «клетке», или вследствие молекулярного распада. В легко дегидрирующихся растворителях (в спиртах) $RO\cdot$ -радикалы отрывают водород и образуют спирт и новый радикал из растворителя:



Вторичный радикал, диспропорционируясь, образует исходный спирт и кетон (альдегид). Радикал цикло- $C_6H_{11}SO_2O\cdot$ реагирует аналогично.

При распаде II и III в бензоле и уксусной кислоте последние не принимают участия в реакции и при этом получают продукты диспропорционирования RO-радикалов. Что же касается $C_6H_{11}SO_2O\cdot$ -радикала, то в этом случае отмечено участие растворителя — бензола; однако каких-либо индивидуальных продуктов, образовавшихся из него, не удалось выделить.

Таблица 4

Выход продуктов разложения перекисей II и III в различных растворителях (моли/моль перекиси) (начальная концентрация C_0 составляет 0,3 моль/л)

Выделенные продукты	Растворители			Выделенные продукты	Растворители		
	изо- C_6H_5OH	C_6H_6	CCl_4		изо- C_6H_5OH	C_6H_6	CCl_4
CO_2	1,9	1,8	1,96	CH_3COCH_3	0,9	—	—
$C_6H_5C_5 \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ (цикло- $C_6H_{10}O$)	0,03	0,25	0,36	C_2Cl_6	—	—	0,02
$C_6H_5CH_2OH$ (цикло- $C_6H_{11}OH$)	1,74	0,98	0,79	Смола ¹	—	—	10
				Масло ¹	5	22	15
				HCl	—	—	0,2

¹ % из расчета на вес перекиси.

Участие бензола было констатировано по наличию активности в смоле, если разложение проводить в растворителе, меченном C^{14} . Весьма вероятно, что процесс проходит в реакционном комплексе, поскольку выделяется уксусная кислота. В противном случае $CH_3COO\cdot$ -радикал должен распадаться на $\cdot CH_3$ -радикал и CO_2 [4].

В среде CCl_4 II и III распадаются в основном без участия растворителя с образованием альдегида (кетона) и спирта. Во всех опытах было отмечено выделение HCl, образование которого можно объяснить вторичными процессами взаимодействия CCl_4 со спиртом, инициированными свободными радикалами перекиси. Специальными опытами показано, что II и III инициируют такой процесс [5] (табл. 5).

Таблица 5

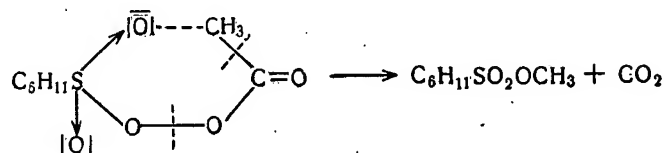
Распад в смеси CCl_4 и *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при 60°

Концентрация перекиси, моль/л	0,04	0,02	0,01	0,005
----------------------------------	------	------	------	-------

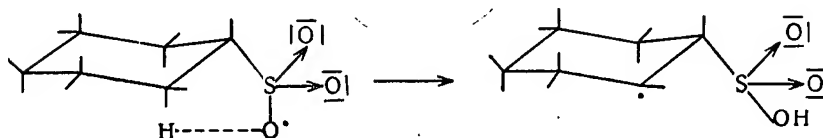
Моли HCl на моль перекиси

Перекись бензоила . .	—	5,27	5,65	13,95
Дибензилпероксидикар- бонат	—	19,7	39,4	66
Дициклогексилперокси- дикарбонат	12,0	41,0	64,5	112

Перекись I взаимодействует с CCl_4 вследствие атаки на растворитель $\cdot\text{CH}_3$ -радикалов, в результате чего получается CH_3Cl ; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{O}^\cdot$ -радикал с CCl_4 не реагирует. При этом были выделены циклогексан- и циклогексенсульфокислоты и метиловый эфир циклогексансульфокислоты. Следует отметить, что метиловый эфир образуется при реакции I во всех растворителях. Это можно объяснить молекулярным распадом перекиси, при котором образуется промежуточный реакционный комплекс:



Эфиры могут получаться также при реакции с растворителем. Такое положение наблюдалось при реакции I с циклогексаном, при которой образовывался циклогексиловый эфир циклогексансульфокислоты. В этом случае мы обнаружили также метиловый эфир. Другой процесс молекулярного распада в случае I заключается в образовании непредельных кислот, что можно объяснить переходом H из циклогексильного ядра к кислороду $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{O}^\cdot$ -радикала:



Этот процесс наблюдается во всех случаях, даже при реакциях, которые идут в спиртовых растворах. При этом вследствие

взаимодействия радикала со спиртом значительно уменьшается количество образующейся непредельной кислоты. В растворе в CCl_4 количество последней значительно выше.

Литература

1. R. Graf, J. Amer. Chem. Soc., 74, 578, 1952.
2. F. Stein, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. Dewitt, H. C. Stevens, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1254, 1950.
3. H. C. McBay, O. Tucker, J. Organ. Chem., 19, 869, 1954; 19, 1003, 1954; 24, 536, 1959.
4. M. Szwarc, G. Herk, J. Chem. Phys., 29, 438, 1958.
5. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, А. С. Волкова, Ж. общ. химии. 25, 495, 1955.

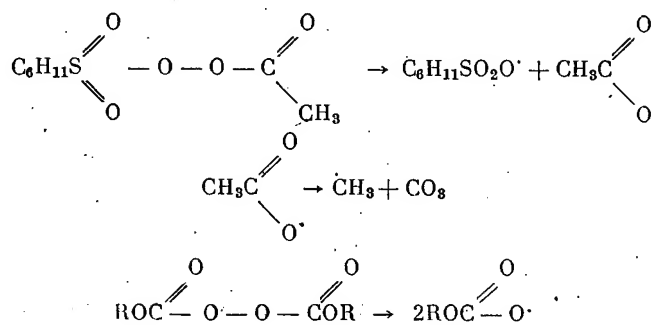
Summary

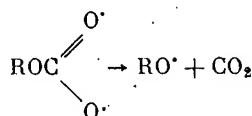
The reaction of peroxides with solvents has been investigated in great detail for the case of acyl peroxides and hydroperoxides. In recent years papers have been published on the synthesis of a number of new peroxide polymerization initiators, but their degradation in various solvents is as yet insufficiently clear.

Of considerable interest are esters of percarbonic acids and acetylcyclohexylsulfonyl peroxide.

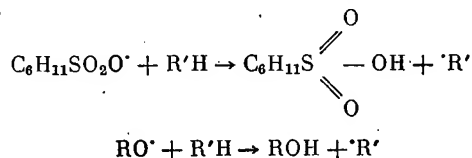
We have studied the kinetics and the products of the thermal degradation of acetylcyclohexylsulfonyl (I), dibenzyl (II) and dicyclohexylperoxidecarbonate (III) in various solvents. It has been shown on the basis of the kinetic data that the degradation is first order with respect to the peroxide. The activation energies for the reaction in benzene, isopropyl alcohol and carbon tetrachloride have been calculated.

It is suggested that the primary process is decomposition of the peroxide to free radicals according to the scheme:

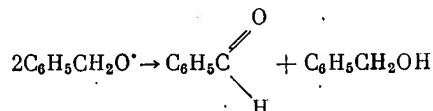




In solvents easily giving up hydrogen, such as isopropyl alcohol, hydrogen is removed with the formation of sulfo acids from I and the corresponding alcohols from II and III:

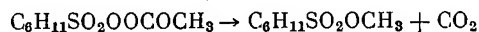


In benzene and carbon tetrachloride the ensuing free radicals disproportionate, forming chiefly unsaturated sulfoacids on degradation of I, and carbonyl compounds and alcohol on degradation of II and III.



It should be mentioned that no product of interaction with the solvent were revealed whatsoever on degradation of peroxydicarbonates in benzene. In the degradation of acetylcyclohexylsulfonyl a resin was isolated of which the nature was determined by decomposition in C^{14} labelled benzene.

Also in the degradation of I, methylsulfonate was detected, the amount of which almost underwent no change on variation in concentration of I, giving grounds to the assumption of its formation from the molecular decomposition of the initial peroxide:



Résumé

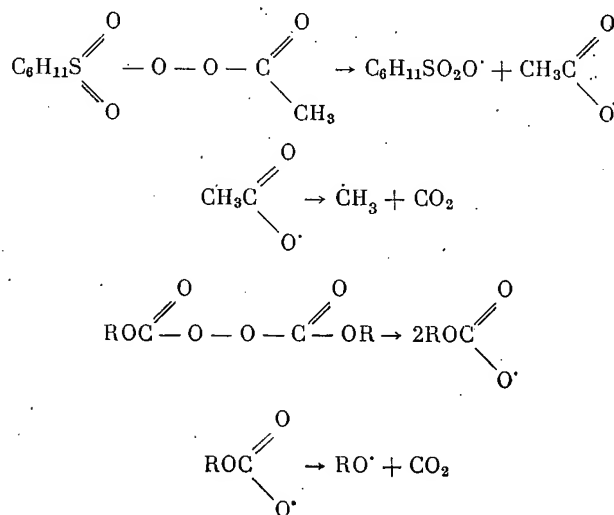
Les réactions des peroxydes avec les solvants ont été étudiées d'une manière très détaillée pour le cas des peroxydes et hydroperoxydes. Les dernières années on a publié des travaux concernant la synthèse d'une série de nouveaux peroxy-initiateurs de

polymérisation mais leur décomposition dans de divers solvants est encore étudiée d'une façon insuffisante.

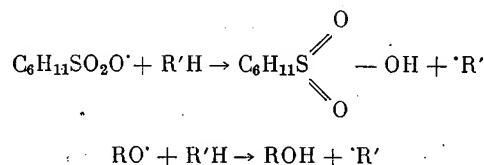
Un grand intérêt est présenté par esters peroxy carboniques et peroxyde d'acétylcyclohexylsulfonyle.

Nous étudions la cinétique et les produits de décomposition thermique d'acétylcyclohexylsulfonyleperoxyde (I), dibenzyle-(II) et (II) dicyclohexyle-peroxydicarbonates (III) dans divers solvants. En se basant sur les données cinétique on a montré que la décomposition suit l'équation du premier ordre pour le peroxyde. Les valeurs de l'énergie d'activation pour la décomposition dans le benzène, l'alcool isopropylique, le tétrachlorure de carbone etc. ètè calculés.

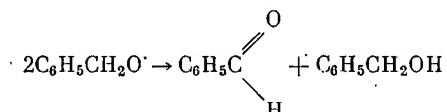
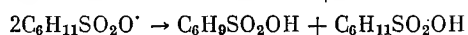
On admet que le processus primaire consiste en décomposition des peroxydes en radicaux libres selon le schéma:



Dans des solvants qui possèdent l'hydrogène mobile ainsi que l'alcool isopropylique se produit la rupture de l'hydrogène suivie par la formation de l'acide sulfonique à base de I, et des alcools correspondants à base de II et III:

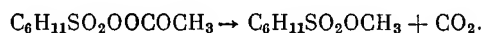


Au sein du benzène et du tétrachlorure de carbone les radicaux libres formés sont disproportionnés, lors de décomposition I étant produit l'acide sulfonique et lors de décomposition II et III, le composé carbonilique et l'alcool.



Il est nécessaire de marquer que pendant la décomposition des peroxydicarbonates en milieu du benzène on n'a pas trouvé les produits d'interaction avec le solvant. Par suite de la décomposition du peroxyde d'acétylcyclohexylsulfonyle on a séparé une résine dont la nature était déterminée par décomposition dans le benzène marqué C^{14} .

Au cours de décomposition on a également séparé l'ester méthylique d'acide sulfonique la quantité duquel ne change presque pas durant la variation de la concentration I ce qui donne la raison de supposer que sa formation se réalise au dépens de décomposition moléculaire du peroxyde initial:



**ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ
ГЕКСАФТОРБУТАДИЕНА В РЕАКЦИЯХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
С ДРУГИМИ ДИЕНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

А. Л. Клебanskiй, О. А. Тимофеев

(СССР)

Влияние сопряжения у перфторуглеродных диолефинов с конъюгированной системой двойных связей мало изучено. Первым представителем этого класса соединений является гексафторбутадиен-1,3 (ГФБ), сильно отличающийся по своей реакционной способности от бутадиена в отношении нуклео- и электрофильного присоединения [1], димеризации [2] и диенового синтеза.

В литературе отсутствуют данные об активности гексафторбутадиена в реакциях диенового синтеза. Исследованиями, проведенными Рязановой и Долгопольским совместно с одним из нас [3], было показано, что ГФБ не реагирует с малеиновым ангидридом и бензохиноном; однако он взаимодействует с акрилонитрилом, акриловыми эфирами, бутадиеном и изопреном в качестве диенофила, причем присоединение происходит к каждой связи в отдельности с образованием производных циклобутанового ряда. Литературные данные о способности ГФБ к полимеризации ограничиваются в основном патентными сообщениями, в которых указывается, что твердые полимеры ГФБ образуются при проведении процесса полимеризации под высоким давлением — 10 000—20 000 атм при 70° [4]. Имеются также некоторые данные о возможности полимеризации ГФБ под влиянием перекисных инициаторов [5] или γ -излучения [6]; последнее ведет к образованию низкомолекулярных полимеров. Более полно процесс полимеризации ГФБ под высоким давлением в присутствии различных инициаторов был изучен за последнее время Коршаком с сотр. [7].

Нами изучался процесс полимеризации при сравнительно низких давлениях, соответствующих упругости паров при 40—60°. Для сравнения реакционной способности ГФБ с другими

диеновыми соединениями с сопряженной системой двойных связей мы изучили его совместную полимеризацию с хлоропреном, фторопреном и изопреном. Определение констант совместной полимеризации позволило установить связь между строением перечисленных диеновых соединений и влиянием заместителей на их реакционную способность, а также составить ряд относительных активностей мономеров и радикалов.

Опыты по каталитической полимеризации ГФБ с применением дисперсий щелочных металлов (натрия, калия, лития) дали отрицательные результаты. Полимеризация ГФБ также не происходила при применении $AlCl_3$ в интервале температур от -80 до $+20^\circ$. Полимеризация ГФБ в гомогенной массе и в водной дисперсии с применением различных инициаторов дала также отрицательные результаты. Более благоприятные данные были получены при проведении полимеризации в эмульсии с применением катионоактивного эмульгатора эстерамина $((C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCOC_{11}H_{23})$ (эфира диэтиламиноэтанойной и лауриновой кислоты). В присутствии анионоактивных эмульгаторов полимеризация не происходила. Следует указать, что относительно стабильная эмульсия с эстерамином образуется только в начальной стадии полимеризации при интенсивном перемешивании. По мере образования полимерных частиц происходит их выпадение из эмульсии с образованием дисперсий, что, по-видимому, связано с незначительной растворимостью мономера в полимерных частицах и недостаточной сорбционной способностью полимерных частиц по отношению к коллоидным частицам эмульгатора.

Основным фактором, определяющим активность ГФБ в процессе полимеризации, является его чистота. ГФБ, полученный по способу Миллера [8], подвергали последовательной химической очистке и разгоняли на аналитической ректификационной колонне (50 теоретических тарелок), причем отбирали фракцию с т. кип. $+6^\circ$. Для лучшей очистки от примесей ГФБ подвергали частичной полимеризации в эмульсии (на 5%) с последующей отгонкой непрореагировавшего мономера. Температура кипения очищенного таким путем ГФБ $+6^\circ$; d_4^{20} 1,553, что отвечает литературным данным [8].

Условия проведения процесса и данные о влиянии ряда основных факторов на полимеризацию ГФБ как отдельно, так и совместно с хлоропреном изложены в наших сообщениях [9]. В связи с этим можно ограничиться лишь приведением оптимальных условий проведения полимеризации: эмульгатор — эстерамин (концентрация 5%); соотношение вода : мономер = 2,5—3 : 1; pH среды = 1—3; повышение pH среды до 5 вызывает резкое замедление скорости полимеризации ГФБ (аналогичные результаты были получены при совместной полимеризации

хлоропрена с ГФБ (молярное соотношение 7 : 3), что, по-видимому, связано с гидролизом катионоактивного эмульгатора); инициатор — персульфат калия (0,6 мол. %).

Окислительно-восстановительные системы оказались малоэффективными.

В начальной стадии скорость полимеризации возрастает, а в дальнейшем резко замедляется, что, по-видимому, связано с ускорением распада инициатора.

Полимеризацию проводили при 50, 60 и 70°; при 70° наблюдалось образование маслообразных низкомолекулярных продуктов полимеризации. Полимер выделяли метанолом, отмывали и сушили в вакууме в атмосфере азота до постоянного веса. Полимер ГФБ получен в виде светлого порошка с т. пл. 131°.

Попытки прессования его под давлением 150—300 кг/см² при комнатной температуре и при нагревании до температуры плавления не привели к получению прочного образца полимера. Введение усилителей (активного кремнезема) на горячих вальцах в количестве до 50% не привело к повышению прочности. Полимер был нерастворим, вследствие чего определение молекулярного веса осмометрическим и вискозиметрическим методами не представлялось возможным.

Была проведена совместная полимеризация хлоропрена с ГФБ в эмульсии при исходных молярных соотношениях мономеров, равных 9 : 1, 7 : 3; 5 : 5, и были рассчитаны константы их совместной полимеризации, оказавшиеся равными $r_1 = 5,52$ и $r_2 = 0,10$. Наряду с этим была изучена совместная полимеризация хлоропрена с ГФБ в растворителях дилатометрическим методом.

Было установлено влияние основных факторов на скорость полимеризации: природы растворителя (хлороформ, хлорбензол, бензол, четыреххлористый углерод), концентрации в растворах, природы инициатора и его концентрации, соотношения мономеров в исходной смеси и температуры полимеризации. На основании этих данных совместную полимеризацию указанных мономеров с ГФБ проводили в следующих условиях: растворитель — бензол; соотношение момеры : бензол = 1 : 1; инициатор — гидроперекись изопропилбензола (0,6% мол.); температура 50°; молярные соотношения сомономер : ГФБ = 2,5 : 7,5; 6 : 5 и 7,5 : 2,5. Результаты опытов по совместной полимеризации хлоропрена и ГФБ в бензоле приведены на рис. 1 и 2, из которых следует, что скорость полимеризации уменьшается с увеличением содержания ГФБ в исходной смеси; одновременно увеличивается его содержание в сополимере. Температура в пределах 40—60° оказывает лишь незначительное влияние на состав сополимера.

Константы совместной сополимеризации хлоропрена с ГФБ были рассчитаны по общему интегральному уравнению состава [10]. Графическим методом было найдено, что $r_1 = 5,47$, $r_2 = 0,1$. Эти значения совпадают с данными, найденными при

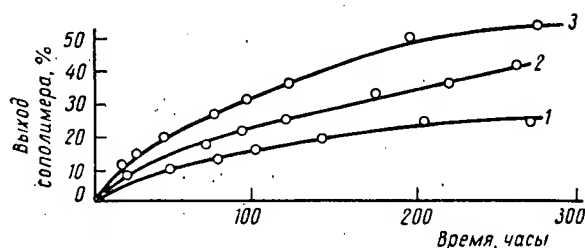


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от исходного соотношения мономеров. Соотношение мономеров : бензол = 1 : 1; температура $\pm 50^\circ$; инициатор — гидроперекись изопропилбензола (0,6 мол. %).

Молярное соотношение хлоропрен : ГФБ:
1—2,5 : 7,5; 2—5 : 5; 3—7,5 : 2,5.

совместной полимеризации указанных мономеров в эмульсии и равными $r_1 = 5,52$, $r_2 = 0,1$.

Аналогичным образом по указанному рецепту в указанных соотношениях проводили совместную полимеризацию фторопре-

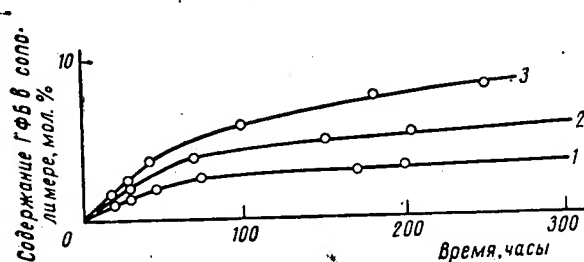


Рис. 2. Изменение состав сополимера в ходе совместной полимеризации, в зависимости от исходного соотношения хлоропрен : ГФБ.

Молярное соотношение мономеров:
1—7,5 : 2,5; 2—5 : 5; 3—2,5—7,5.

на и изопрена с ГФБ. На основе данных о составе сополимеров для указанных пар были рассчитаны константы совместной полимеризации по общему интегральному уравнению состава.

Были рассчитаны вероятности содержания типов связей в сополимерах и распределения средних длин звеньев мономеров в сополимерах.

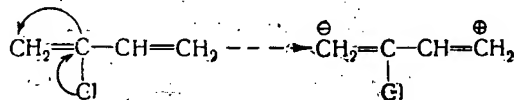
На основании значений констант совместной полимеризации хлоропрена, фторопрена и изопрена с одним общим мономером гексафторбутадиеном-1,3, можно установить относительную активность этих мономеров по отношению к общему радикалу, причем принимается, что константа реакции радикала ГФБ с его мономером равна единице. Константы совместной полимеризации изученных систем мономеров выражаются следующими величинами: хлоропрен — ГФБ $r_1 = 5,47$, $r_2 = 0,10$; фторопрен — ГФБ $r_1 = 2,92$, $r_2 = 0,24$; изопрен — ГФБ, $r_1 = 1,19 \pm 0,12$, $r_2 = 0,78 \pm 0,05$; хлоропрен — изопрен $r_1 = 3,65 \pm 0,11$, $r_2 = 0,133 \pm 0,025$ (II); хлоропрен — фторопрен $r_1 = 3,70$, $r_2 = 0,22$ (по данным Н. В. Рокитянского и Р. Л. Рабинович — ВНИИСК).

В таблице приведены значения относительных активностей мономеров и радикалов.

Мономеры	Радикалы			
	ГФБ	изопрена	фторопрена	хлоропрена
Хлоропрен	10,0	7,50	4,50	1,00
Фторопрен	4,16	—	1,00	0,30
Изопрен	1,27	1,0		0,27
Гексафторбутадиен	1,00	0,84	0,34	0,17

Как видно из таблицы, при рассмотрении активности мономеров по отношению к радикалу ГФБ хлоропрен активнее мономерного ГФБ в 10 раз, изопрена — в 8 раз, а фторопрена — в 2,4 раза. Полученные данные находятся в соответствии со скоростями раздельной полимеризации рассмотренных мономеров в эмульсии (рис. 3), полимеризацию которых проводили в условиях, приведенных раньше для ГФБ.

Увеличение активности хлоропрена по сравнению с бутадиеном объясняется поляризацией молекулы хлоропрена под влиянием атома хлора, в результате смещения электронной плотности:



В результате сильно выраженной полярности (дипольный момент = $1,42 D$) молекулы хлоропрена в большей степени ориентированы одна к другой в положении 1,4 и обладают большей активностью в процессе полимеризации. Фторопрен уступает

по активности хлоропрену. Введение в молекулу бутадиена-1,3 атома фтора в положение 2 также приводит к смещению электронной плотности, но атом фтора, как более полярный по сравнению с атомом хлора, оттягивает электронную плотность π -электронов в большей степени, чем хлор, и тем самым препятствует ее свободному перемещению в молекуле, что приводит к понижению активности по сравнению с хлоропреном.

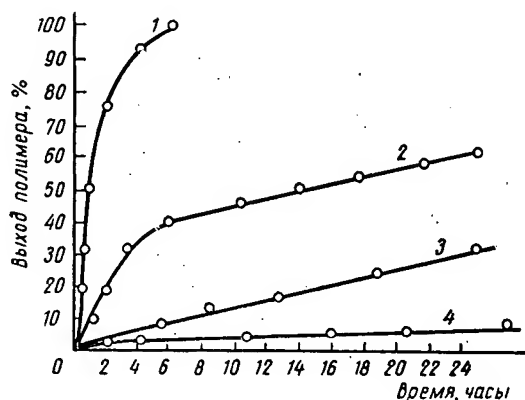


Рис. 3. Скорость полимеризации мономеров в эмульсии:
1 — хлоропрен; 2 — фторопрен, 3 — изопрен, 4 — гексафторбутадиен-1,3.

Метильная группа в изопрене в значительно меньшей степени, чем атомы хлора или фтора, влияет на смещение электронной плотности. Это проявляется в величине дипольного момента изопрена ($0,38 D$), в результате чего изопрен обладает значительно меньшей активностью в реакциях полимеризации, чем фторопрен и изопрен.

У ГФБ наблюдается значительное понижение активности в реакциях полимеризации и совместной полимеризации. Это нельзя объяснить за счет стерических препятствий, так как тетрафторэтилен, у которого все атомы водорода также замещены на фтор, превосходит по своей активности в реакциях радикальной полимеризации этилен и даже бутадиен. Возможно, что это понижение активности ГФБ по сравнению с тетрафторэтиленом и другими рассмотренными диеновыми соединениями, связано с тем, что под влиянием полярных атомов фтора электронная плотность в молекуле ГФБ обладает ограниченной способностью к смещению и π -электроны локализованы у каждой двойной связи, что ослабляет эффект сопряжения или полно-

стью аннулирует его. В результате этого ГФБ приближается по распределению электронных плотностей к системе из двух изолированных двойных связей, активность которых в реакциях присоединения и особенно в радикальных реакциях ослаблена под влиянием атомов фтора и взаимного экранирующего эффекта обеих перфторвинильных групп. Это находится в соответствии с ранее приведенным указанием о поведении ГФБ в реакциях диенового синтеза [8], где он приближается к системе изолированных двойных связей при отсутствии проявления эффекта сопряжения.

Л и т е р а т у р а

1. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1952, 4423.
2. M. Prober, W. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 598, 1949.
3. Доклад Р. М. Рязановой, И. М. Долгопольского и А. Л. Клебанского «Об активности гексафторбутадиена-1,3 в реакциях диенового синтеза» на конференции по строению и реакционной способности органических соединений, Ленинград, октябрь 1959 г.
4. W. T. Miller, Amer. пат. 2567956, 1951; Chem. Abstrs., 46, 1808, 1952.
5. H. J. Passino, Amer. пат. 2600802; Chem. Abstrs., 46, 11774, 1952.
6. D. S. Ballantine и др. U. S. Atomic Energy Com. B. NL — 294 (T — 50), 1954, 18; Chem. Abstrs., 49, 1443, 1955.
7. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1114.
8. W. Miller и др., Industr. Engng. Chem., 39, 401, 1947.
9. А. Л. Клебанский, О. А. Тимофеев, Ж. прикл. химии, 32, 2064, 2294, 1959.
10. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944; С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Г. А. Штрайхман, Успехи химии, 19, 265, 1950.
11. R. Simha, A. J. Woll, Research Natl. Bur. Standards, 41, 521, 1948.
12. Bamford, Barb, Jenkins, Onyon, The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms, London, Butterworths, 1958.

Summary

The effect of conjugation on the reactivity of perfluorinated diolefines has been little investigated. A characteristic representative of this class of compounds is hexafluorobutadiene, the activity of which in polymerization reactions is much less than that of tetrafluoroethylene. There is an inadequacy of published data on the polymerization of hexafluorobutadiene.

We have investigated the conditions for the polymerization of this compound and have found that it takes place only in emulsions in the presence of a cation — active emulsifier, aminoester, in acid medium (pH 1,3) in the presence of a radical type of initiator. The effect of the basic parameters on the emulsion polymerization has been investigated. The hexafluorobutadiene polymer obtained in emulsion in contrast to the polytetrafluoroethylene is characterized by a low melting point and little stability. It is insoluble in most organic solvents.

In order to ascertain the relative activity of hexafluorobutadiene as compared with other dienic compounds a study was made of its copolymerization with chloroprene, fluoroprene and isoprene, both in emulsion and in solution and the reactivity constants were determined.

The monomer reactivity ratios of the systems are as follows:
chloroprene — hexafluorobutadiene

$$r_1 = 5,47; r_2 = 0,1$$

fluoroprene — hexafluorobutadiene

$$r_1 = 2,93; r_2 = 0,24$$

isoprene — hexafluorobutadiene

$$r_1 = 1,19; r_2 = 0,78$$

On the basis of the monomer reactivity ratios in the monomer — hexafluorobutadiene systems and of reported data on the ratios for chloroprene — fluoroprene and isoprene — fluoroprene copolymerization the relative reactivity of the monomers was calculated with respect to a common radical, the relative reactivity constant of the radical and its monomer being taken as unity.

Chloroprene is 10 times more active than hexafluorobutadiene with respect to the radical of the latter, isoprene 8 times and fluoroprene 2.4 times.

The results are in conformity with data on the separate polymerization of the monomers in emulsion. The considerable fall in activity of hexafluorobutadiene in polymerization and copolymerization reactions can probably be interpreted by localization of π -electrons at the double bonded carbon atoms and weakening of the conjugation effect owing to a shift in electron density to the highly polar fluorine atom. Similar effects were observed for hexafluorobutadiene in the dienic synthesis.

Résumé

L'influence du conjugaison dans dioléfinés perfluorés sur la réactivité est peut étudiée. L'hexafluorbutadiène est un représentant caractéristique de cette classe de composés; son activité aux réactions de polymérisation est considérablement plus basse que celle du tétrafluoréthylène.

Les données littéraires sur la polymérisation d'hexafluorbutadiène sont insuffisantes.

Nous avons étudié les conditions de réalisation du processus de polymérisation de l'hexafluorbutadiène et constaté qu'elle se déroule seulement en émulsion avec l'application d'émulsifiant à cation actif, aminoéther en milieu acide (pH 1,3) en présence des initiateurs du type radicalique. Une influence des facteurs principaux sur la polymérisation d'hexafluorbutadiène en émulsion été étudié. Le polymère d'hexafluorbutadiène obtenu en émulsion, contrairement au polymère de tétrafluoréthylène est caractérisé par une basse température de fusion (130°) et faible résistance. Il ne dissout pas dans la plupart des solvants organiques.

Pour comprendre une réactivité relative d'hexafluorbutadiène par rapport à d'autres composés diéniques on a étudié sa copolymérisation avec la chloroprène, fluoroprène et isoprène en émulsion et solutions et on a déterminé les constantes de leur réactivité.

Les constantes de copolymérisation des systèmes des monomères étudiés sont exprimées par les valeurs suivantes.

chloroprène — hexafluorbutadiène

$$r_1 = 5,47; r_2 = 0,1$$

fluoroprène — hexafluorbutadiène

$$r_1 = 2,93; r_2 = 0,24$$

isoprène — hexafluorbutadiène

$$r_1 = 1,19; r_2 = 0,78$$

En se basant sur les valeurs obtenues des constantes de copolymérisation des systèmes monomères indiqués avec l'hexafluorbutadiène et sur les données littéraires concernant les constantes de copolymérisation du chloroprène avec l'isoprène et du chloroprène avec le fluoroprène, on a calculé leur activité relative envers le même radical; on a admis alors que la constante de réaction du radical avec son monomère était égale à l'unité.

Le chloroprène est plus actif que l'hexafluorbutadiène envers le radical: de ce dernier de 10 fois, de l'isoprène de 8 fois et du fluoroprène de 2,4 fois.

Les données obtenues correspondent aux données de polymérisation séparée des monomères indiqués en émulsion. Une diminution sensible de l'activité de l'hexafluorobutadiène dans les réactions de polymérisation et copolymérisation pourrait — être expliquée par une localisation de π -électrons chez les atomes carboniques liés d'une double liaison et par l'affaiblissement de l'effet de conjugaison dû à la dérive de densité électronique vers les atomes de fluor qui sont fortement polaires. Un phénomène analogue a été aussi établi pour l'hexafluorobutadiène dans les réactions de synthèse diénique.

РЕАКЦИИ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л. М. Пырков, С. Я. Френкель
(СССР)

Изучение молекулярно-весовых распределений (МВР) полимеров, полученных полимеризацией в блоке при больших степенях конверсии ($\sim 100\%$), показало, что зачастую наблюдаются мультимодальные МВР с кратными значениями наиболее вероятных молекулярных весов [1]. При радикальной полимеризации диенов до значительных степеней конверсии или при полимеризации в условиях, благоприятствующих передаче цепи на полимер, наблюдается появление у МВР высокомолекулярных «хвостов». В цитированной работе было показано, что теория радикальной полимеризации, построенная с учетом только реакций инициирования, роста и обрыва цепей, никогда не приводит к таким «аномальным» МВР. И наоборот, она предсказывает их, если учитываются вторичные процессы, имеющие место при радикальной полимеризации при больших степенях конверсии. Такими вторичными процессами являются реакции между образовавшимися цепями (точнее макрорадикалами) типа: 1) межцепного обмена, представляющего собой процесс многократной деструкции (под действием радикалов и с образованием макрорадикалов) и рекомбинации макрорадикалов и 2) поперечного связывания цепочек (с активированными промежуточными звеньями), не приводящего к образованию геля. Разумеется, необходимой предпосылкой этих процессов является предварительная деструкция полимерных цепей под действием свободных радикалов, наличие которой было установлено в работах Долгопоска с сотрудниками, Смэтса и других.

С целью получения прямого доказательства существования указанных межцепных реакций (МЦР) и установления вероят-

ности их протекания нами были поставлены опыты в модельных системах, в которых МЦР могли протекать в более или менее «чистом» виде. В качестве таких систем использовали смешанные растворы полимеров (а также растворы полимеров в иных мономерях), в которых проводили термическое разложение инициаторов — источников первичных свободных радикалов. При протекании в таких системах МЦР имело место образование «гибридных» (типа блок- и привитых) полимеров, выход которых являлся прямой мерой вероятности протекания МЦР. Образование гибридных полимеров (после нагревания в течение 4 час. при $\sim 100^\circ$) наблюдалось нами: а) в смешанных растворах полистирола и полиизобутилена в толуоле с концентрацией полимера 2 г/100 мл (при соотношении полистирола и полиизобутилена 1 : 1 по весу) в присутствии 2—10% (от веса полимеров) перекиси бензоила (ПБ) и метилфенилтриазена (МФТ); б) в смешанных растворах полистирола (2 г/100 мл) и полиизобутилена (0,7 г/100 мл) в бензоле в присутствии 2—10% МФТ (от суммарного веса полимера). После проведения реакции полимерные смеси переосаждали метанолом, сушили в вакууме до постоянного веса и экстрагировали октаном, который совершенно не растворяет полистирол, но растворяет полиизобутилен и гибридный полимер полиизобутилена и полистирола. УФ-спектры поглощения октановых экстрактов в области 250—300 мμ сравнивали со спектрами поглощения экстрактов из механических смесей полистирола и полиизобутилена, выдержанных порознь в присутствии аналогичных количеств инициатора и при той же температуре. Гибридный полимер фиксировали по избыточному (относительно контроля) поглощению на волнах 262 и 269 мμ, характерному для полистирола. На рис. 1 приведены УФ-спектры ряда исследованных полимеров. Системы подобного типа исключительно чувствительны к примесям и кислороду. Если опыт проводили без предварительного удаления кислорода, то в октановом экстракте удастся обнаружить лишь следы полистирола. Количество полистирола, связывающегося с полиизобутиленом в модельных системах этого вида, составляет в среднем 7—10 вес.% от общего веса полимера, экстрагированного октаном. Из систем, представляющих собой раствор полимера в смеси растворителя и другого мономера, нами изучены: 1) раствор полиизобутилена в смеси толуола и стирола (1 : 1 по объему) концентрации 1 г/100 мл в присутствии $\sim 10\%$ МФТ (от веса полимера) и 2) раствор полиизобутилена в смеси этилбензола и стирола (1 : 1 по объему) концентрации 3 г/100 мл в присутствии ПБ, МФТ и других инициаторов. При $\sim 100^\circ$ происходила полимеризация стирола и за счет МЦР наблюдалось образование гибридных полимеров, которое фиксировалось также по УФ-поглощению октановых экстрактов

и путем нефелометрического титрования; выход составлял ~5%. Исследована была также система, представляющая собой 5%-ный (по весу) раствор полибутадиена в стироле в присутствии 0,1 г/100 мл динитрила азоизомасляной кислоты, в которой при ~100° производили полимеризацию стирола. В случае этой системы с полистиролом за счет МЦР связывалось до 50% ра-

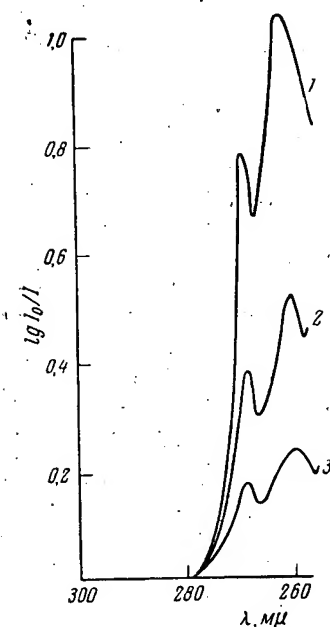


Рис. 1. УФ-спектры поглощения:

1 — полистирола, 2 — блок-полимера стирола и изопрена (состава 1 : 1 по весу), полученного по методу «живых цепей», 3 — октанового экстракта из системы полиизобутилен + полистирол + 1% ПБ после проведения МЦР в толуоле и трех переосаждений. (Концентрация полимеров 0,05 г/100 мл CHCl_3).

створенного полибутадиена, однако более половины образовавшегося в этом случае гибридного полимера имело структуру геля. На рис. 2 показана кривая нефелометрического титрования одного из октановых экстрактов из продукта реакции в такой системе. О том, какого типа гибридные полимеры были получены в той или иной системе, с уверенностью сказать трудно, однако можно предполагать, что во всех случаях, за исключением последнего, имело место образование блок-сополимеров или привитых сополимеров, но с малым количеством разветвлений, что фактически эквивалентно блок-сополимерам. В последнем случае (5%-ный раствор полибутадиена в стироле) имело место присоединение диметилцианметильных радикалов к двойным связям в положение 1,2 (уменьшение числа двойных связей было зафиксировано по ИК-спектрам), поэтому в этом случае получали главным образом привитые сополимеры. Получающиеся в модельных системах гибридные полимеры в высшей степени полидисперсны, как по размерам, так и по составу, что не позволило произвести точные расчеты констант скорости МЦР. Простая оценка выходов позволяет, однако, заключить, что межцепной обмен или макромолекулярная рекомбинация протекает с меньшей вероятностью, чем рост боковых ветвей на полидиеновых цепях за счет взаимодействия свободных радикалов с двойными связями. Межцепной обмен тем более вероятен, чем больше способность соответствующего макрорадикала стабилизироваться рекомбинацией (это было

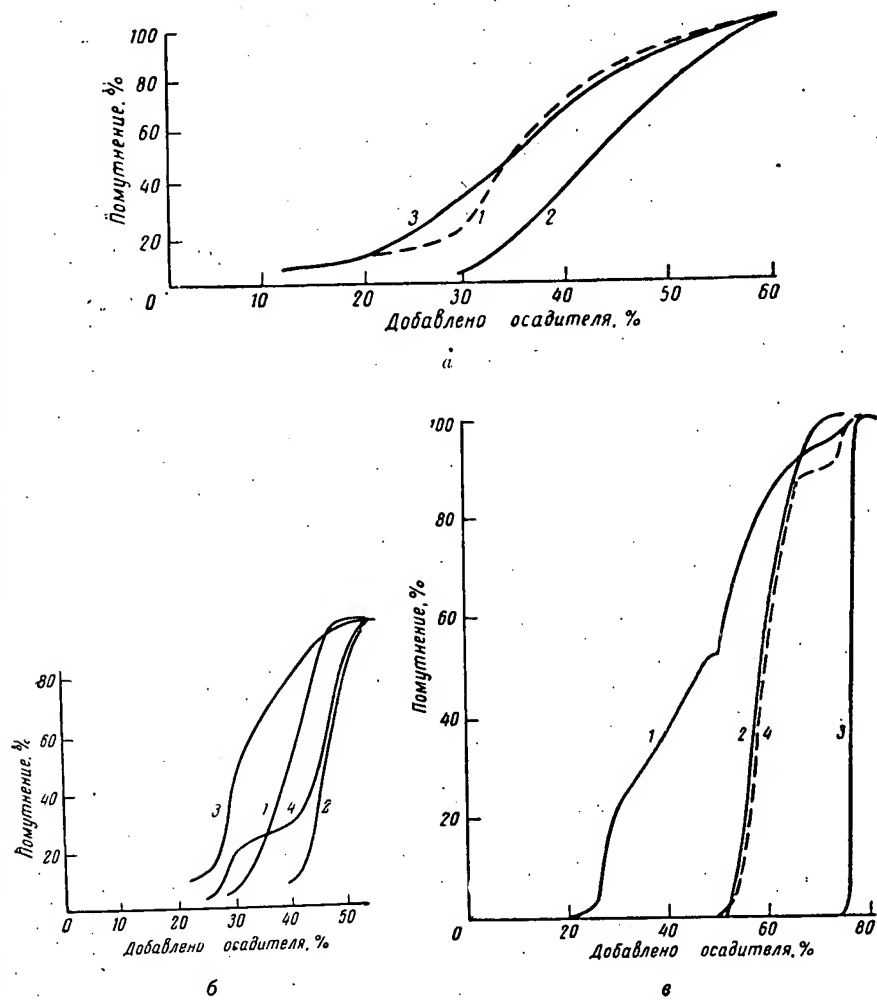


Рис. 2. Нефелометрическое титрование

а: 1 — октанового экстракта из системы полибутадиен + полистирол+динитрил азобисмасляной кислоты, 2—полистирола, 3 — полибутадиена ($c = 0,005$ г/100 мл, растворитель — толуол, осадитель — этиловый спирт), б: 1 — блок-сополимера стирола и изопрена (полученного по методу «живых цепей»), 2 — контрольного полистирола, 3 — контрольного полиизопрена, 4 — их механической смеси ($c = 0,005$ г/100 мл, система толуол—этиловый спирт). в: 1 — привитого сополимера стирола на полиметилметакрилате с большим числом боковых ветвей полистирола (полученного при помощи бутиллития); 2 — контрольного полистирола, 3 — контрольного полиметилметакрилата, 4 — их механической смеси ($c = 0,005$ г/100 мл, система толуол — этиловый спирт).

нами показано также путем деструкции полистирола в бензоле под действием МФТ при $120-140^\circ$ в атмосфере аргона, деструкцию контролировали вискозиметрически. При интенсивном распаде МФТ наблюдалось падение вязкости на $\sim 30\%$, а после его израсходования она возрастала почти до исходного значения).

Новые методы идентификации и анализа гибридных полимеров были апробированы на «модельных» блок-сополимерах и привитых сополимерах известной структуры, полученных методом «живых цепей».

Упомянутая выше УФ-спектроскопия позволяет с большей точностью определять количество связанного химически полистирола, даже если оно составляет всего $0,1-0,01\%$ от общего веса непоглощающего полимера.

Посредством нефелометрического титрования было показано, что кривые осаждения блок-сополимеров и слабо разветвленных привитых сополимеров укладываются между кривыми осаждения для соответствующих гомополимеров, тогда как в случае полимеров с большим числом привитых ветвей они неотличимы от кривых осаждения сильно разветвленного и высокомолекулярного гомополимера привитого мономера.

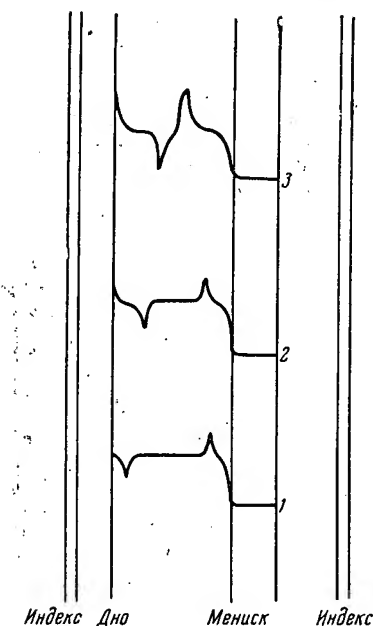


Рис. 3 — Седиментационные диаграммы блок-сополимера стирола и изопрена в системе хлористый бутыл — дихлорэтан (1 : 1 по объему).

1 — 120 мин.; 2 — 240 мин.; 3 — 750 мин.

Удобным быстрым качественным методом испытания является приготовление пленок из гибридного полимера таким образом, чтобы тепловое движение цепочек одного из двух типов было полностью подавлено. Например, из блок-сополимера стирола и изопрена можно получить типичные стеклообразные пленки выпариванием раствора в метилэтилкетоне и каучукоподобные — выпариванием раствора в октане. В таких пленках нерастворимый компонент играет роль простого наполнителя.

Для количественного анализа нами был применен метод, основанный на ультрацентрифугировании в градиенте плотности. (Для биологических систем такой метод был ранее предло-

жен Месельсоном.) Смесь гомополимеров и их гибридный полимер подвергают воздействию мощных центробежных полей в смеси растворителей, подобранных таким образом, что плотности их примерно совпадают с плотностями гомополимеров. По истечении нескольких часов устанавливается равновесное распределение плотности вдоль седиментационной кюветы и

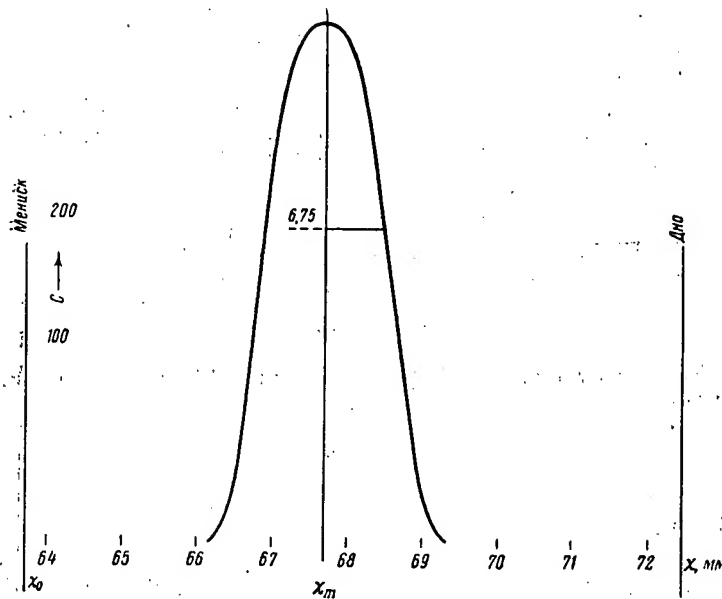


Рис. 4. Интегральная кривая равновесного распределения блок-сополимера в полосе.

гибридный полимер собирается в узкую полосу в середине кюветы; гомополимеры, если они присутствуют, собираются у мениска и на дне, образуя там приблизительно барометрические распределения. Это позволяет в принципе определить как относительные количества компонентов тройной системы, так и их средние молекулярные веса. Вероятно, для гибридного полимера удастся также определять двойную полидисперсность.

Опыты этого рода продемонстрированы на рис. 3 и 4.

Наконец, было исследовано рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами растворами гибридных полимеров. По предварительным данным этот метод позволяет установить как раз-

меры молекулярных клубков в целом, так и размеры отдельных блоков. На рис. 5 приведена кривая углового распределения интенсивности рассеяния, демонстрирующая эту возможность.

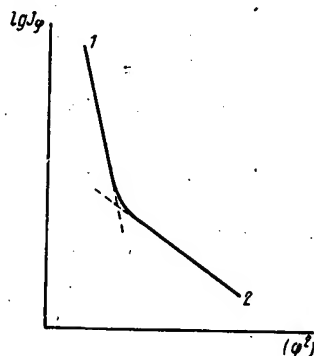


Рис. 5 — Зависимость $\lg I = f(\varphi^2)$ для того же блок-сополимера.

I_φ — интенсивность рассеянного CuK α -излучения под углом φ .
1 — участок, характеризующий размер всей молекулы, 2 — участок, характеризующий размер блока.

Литература

1. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 25, 2163, 1955.

Summary

Interchain exchange reactions with the formation of «hybrid» polymers take place in mixed solutions of two polymers or in solutions of polymers dissolved in «foreign» monomers, in the presence of free radical initiators.

A number of methods, namely, nephelometric titration, UV spectroscopy, refractometry and pycnometry were used to identify and analyze the hybrid polymers.

A qualitative method for determining the «hybridity» of polymers was developed. This consisted in determining the optical and mechanical (relaxation) properties of polymer films obtained from various solvents (poor solvents for some and good solvents for the other blocks or branches of the hybrid polymer).

For the quantitative investigation of systems containing the hybrid polymers a new method employing an ultracentrifuge has been developed. This is a modification of Mesel'sons method (equilibrium centrifugation in a concentration gradient) and consists in centrifuging a mixture of two (homo) polymers and their hybrid polymer in a mixture of two solvents of which the density

has been so chosen that the homopolymers give the Boltzmann distribution at the bottom and at the meniscus of the cell and the hybrid polymer accumulates in a band in the central part. Theoretically the method allows one to determine simultaneously the molecular weight distribution of all three polymers and the composition of the «hybrid» polymer.

The present experiments are important in throwing light on the secondary reactions taking place in radical homopolymerization and leading to unusual multimodal or strained distributions.

Résumé

Des réactions d'échange interchaines passent en solutions mixtes de deux polymères ou en solutions des polymères dans les monomères «étranges» en présence des initiateurs (sources des radicaux libres) en aboutissant à la formation des polymères hybrides.

Pour identifier et analyser les polymères hybrides on a appliqué plusieurs méthodes, à savoir: le titrage néphélométrique, UV — spectroscopie ainsi que les déterminations réfractométrique et picnométrique de composition.

Une méthode qualitative a été élaborée pour l'établissement de l'hybridité des polymères; cette méthode consiste à l'obtention des films à partir de différents solvants (bons pour des uns et mauvais pour d'autres blocs ou chaînons latéraux du polymère hybride) suivie par l'étude des propriétés optiques et mécaniques de ces films.

Pour une étude quantitative des systèmes qui contiennent des polymères «hybrides» on a trouvé une nouvelle méthode nécessitant l'utilisation d'une ultracentrifugeuse qui est une modification de la méthode de Messelson (centrifugation équilibrée dans un gradient de densité) et consiste à ce qu'un mélange de deux homopolymères et de leur polymère «hybride» est centrifugé dans un mélange de deux solvants les densités desquels sont choisis de façon que de les homopolymères donnent des répartitions de Boltzman près du fond et près du ménisque, tandis que le polymère «hybride» s'accumule sous forme d'une bande en partie moyenne d'une cuvette. La méthode en principe permet de déterminer simultanément les répartitions des poids moléculaires des trois polymères et la composition du polymère «hybride».

Ces expériences ont une grande importance pour comprendre les réactions secondaires, qui s'écoulent à l'homopolymérisation radicale et aboutissent à la naissance des répartitions multimodales et aiguës.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 22 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

KINETIC INVESTIGATIONS
ON THE RADICAL POLYMERISATION OF VINYL MONOMERS
IN PRESENCE OF SiCl_4

G. Hardy, K. Nitrai, G. Kovács, V. P. Li
(Hungary)

The investigations of the radical polymerisation processes taking place in presence of alien substances is very promising not only from the point of view of elucidating regularities of the polymerisation processes but also of obtaining good possibilities for the qualitative and quantitative evaluation of the comportment of different compounds in radical reactions.

The comportment of compounds containing Si atoms in free-radical reactions has been scarcely investigated. The papers published in connection with telomerisation syntheses [1, 2] contain data mainly of qualitative character in connection with the radical addition of compounds containing Si atom to unsaturated compounds.

The kinetics of the radical polymerisation of styrene and methyl metacrylate initiated with azobisisobutyronitrile taking place in presence of SiCl_4 was dilatometrically investigated at 50, 60, and 70° (tables 1 and 2). In presence of SiCl_4 , the total velocity of polymerisation of the above-mentioned monomers remains unchanged. The chain-transfer constant concerning SiCl_4 (figs. 1—6) are summarized in table 3.

In presence of SiCl_4 , the vinyl acetate does not polymerise when initiated with azobisisobutyronitrile.

From our experimental data the conclusion can be drawn that the absolute value of the chain-transfer constant diminishes with increase of the temperature. In case of mercaptans, the absolute value of the chain-transfer constant similarly decreases with increase of the temperature. In case of CCl_4 , the chain-transfer constant relating to CCl_4 increases with the temperature. The absolute value of the chain-transfer constants concerning SiCl_4 has about the same order of magnitude as the corresponding

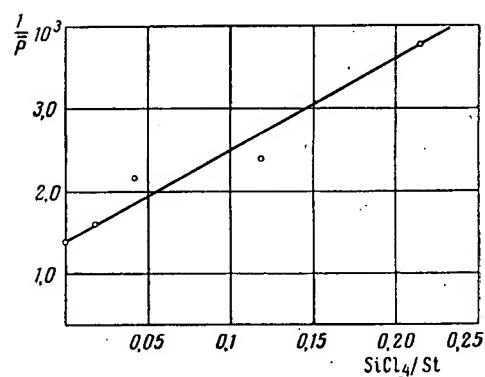


Fig. 1 Change of the values of $1/P$ with the SiCl_4 concentration when polymerizing styrene at 50°.

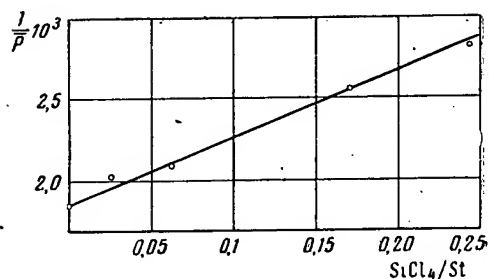


Fig. 2. Change of the values of $1/P$, with the SiCl_4 concentration when polymerizing styrene at 60°.

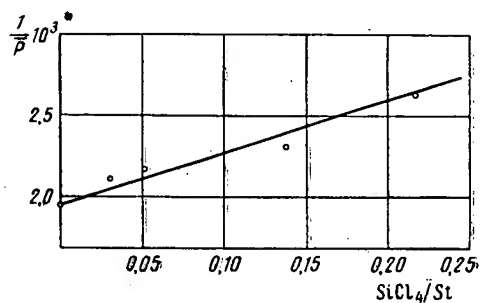


Fig. 3. Change of the values of $1/P$ with the SiCl_4 concentration when polymerizing styrene at 70°.

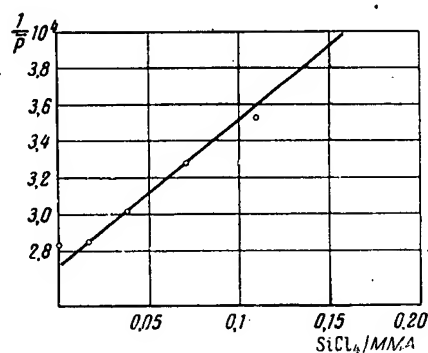


Fig. 4. Change of the values of $1/P$ with the SiCl_4 concentration when polymerizing methyl methacrylate at 50° .

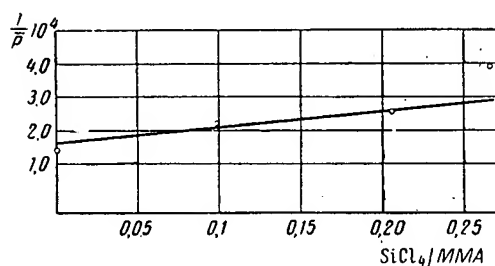


Fig. 5. Change of the values of $1/P$ with the SiCl_4 concentration when polymerizing methyl methacrylate at 60° .

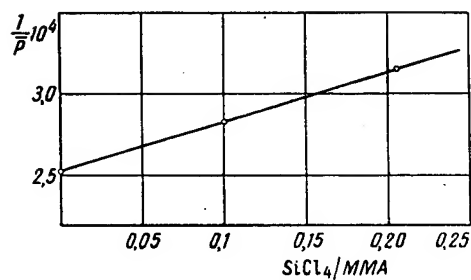


Fig. 6. Change of the values of $1/P$ with the SiCl_4 concentration when polymerizing methyl methacrylate at 70° .

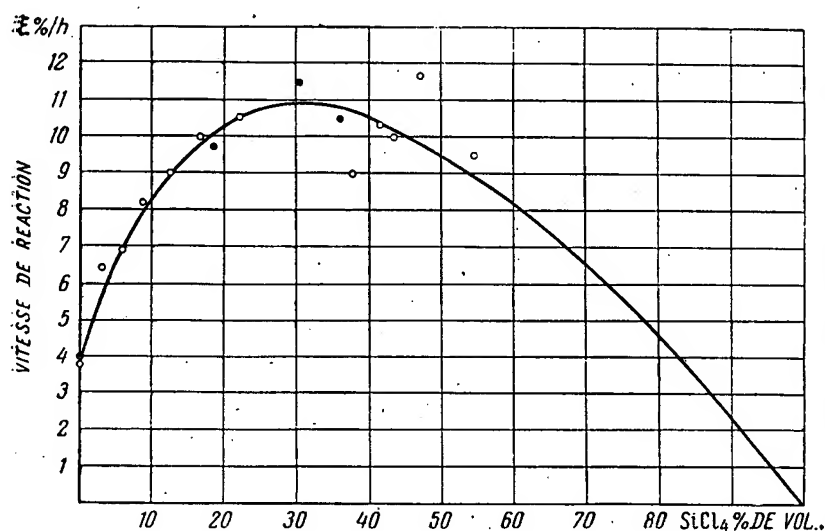


Fig. 7. Velocity of irradiation polymerization of styrene as a function of the SiCl_4 concentration at 50° , in case of an intensity of 38 000 r/hour.

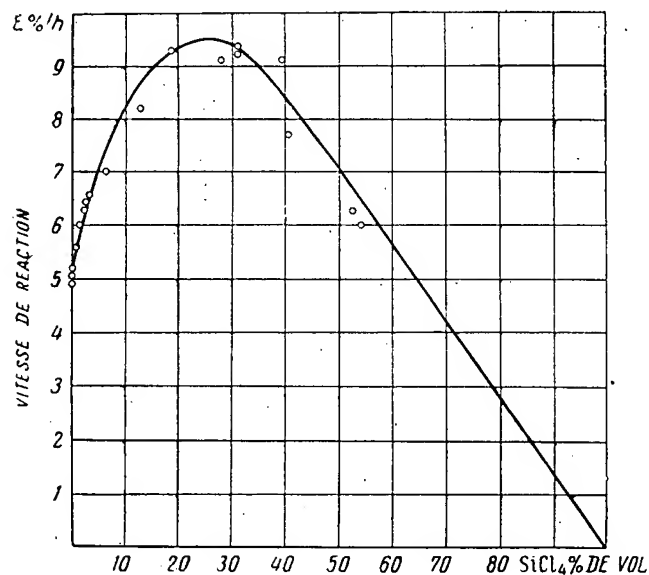


Fig. 8. Velocity of irradiation polymerization of methyl methacrylate as a function of the SiCl_4 concentration at 50° , in case of an intensity of 38 000 r/hour.

Table 1

Temperature, °C	Styrene, mole. l ⁻¹	ABIN · 10 ⁻² mole · l ⁻¹	SiCl ₄ mole · l ⁻¹		$\frac{i}{p} \cdot 10^{-3}$
.50	8,462	4,661		0,390	1,42
.50	8,303	4,574	0,1567	0,360	1,64
.50	8,117	4,471	0,3415	0,290	2,19
.50	7,618	4,196	0,8383	0,270	2,42
.50	6,945	3,826	1,5068	0,190	3,88
.60	8,377	5,344		0,332	1,85
.60	7,940	5,218	0,1930	0,306	2,03
.60	7,660	4,730	0,4735	0,296	2,09
.60	7,680	4,497	1,1380	0,254	2,55
.60	6,120	4,436	1,5221	0,242	2,82
.60	5,120	4,125	1,8990	0,236	2,90
.70	8,292	0,953		0,310	1,96
.70	8,056	0,926	0,3221	0,305	2,11
.70	7,883	0,906	0,4045	0,295	2,17
.70	7,291	0,838	0,9898	0,280	2,31
.70	6,801	0,783	1,4731	0,255	2,64

Table 2

Temperature, °C	Methyl metha- crylate, mole. l ⁻¹	(ABIN) 10 ⁻² mole. l ⁻¹	(SiCl ₄ , mole. l ⁻¹		$\frac{i}{p} \cdot 10^{-4}$
.50	9,081	2,477		1,42	2,835
.50	8,915	2,432	0,1496	1,38	2,856
.50	8,752	2,387	0,3210	1,33	3,092
.50	8,457	2,307	0,5924	1,27	3,286
.50	8,127	2,229	0,8829	1,20	3,541
.60	8,8896	0,585		2,13	1,438
.60	8,203	0,527	0,8184	1,70	2,240
.60	7,301	0,483	1,5030	1,52	2,597
.60	6,927	0,455	1,8390	1,18	3,973
.70	8,888	0,154		1,55	2,526
.70	8,557	0,148	0,3048	1,50	2,638
.70	8,015	0,139	1,8050	1,42	2,835
.70	7,268	0,126	1,4940	1,31	3,154

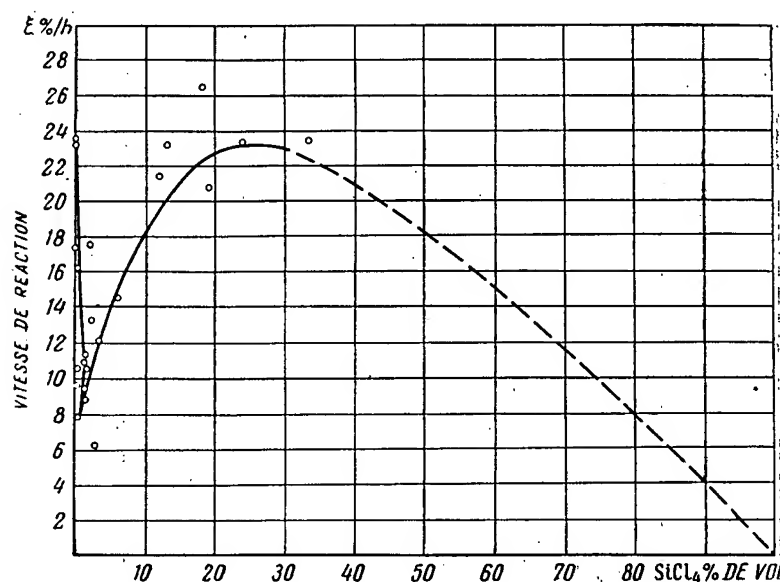


Fig. 9. Velocity of irradiation polymerization of vinylacetate as a function of the SiCl_4 concentration at 50° , in case of an intensity of 38000 r/hour. values measured in case of CCl_4 although the binding energy of the Si — Cl bond amounts to 85,8 kcal mole $^{-1}$ while that of the C — Cl bond amounts to 66,5 kcal mole $^{-1}$ [5].

Table 3

	Temperature °C	Chain transfer constant · 10 $^{-4}$
Styrene	50	113,6
	60	41,2
	70	32,4
methyl met- acrylate	50	8,12
	60	4,92
	70	3,05

The velocity of irradiation polymerisation of styrene, methyl metacrylate, and vinyl acetate initiated by X - rays was measured as a function of the concentration of SiCl_4 by the aforementioned dilatometric method. In figs. 7 and 8 it can be seen that in case of styrene and methyl metacrylate the total velocity of polymerisation increases with the concentration of SiCl_4 until about 25—30% by volume of SiCl_4 concentration, namely in case of styrene the increase is about threefold while in

case of methyl methacrylate it is about twofold as compared with the pure monomer; then the total velocity of polymerisation gradually decreases. The reason of this phenomenon lies in the fact that by the effect of X - rays, during the radiolysis of SiCl_4 , radicals are formed and also these radicals are able to initiate polymerisation. On the other hand, beyond a definite concentration, the formed free radicals take part in the chain-termination reaction; therefore, the total velocity of polymerisation decreases as observed by A. Chapiro in case of CCl_4 and styrol [6].

When initiated by X - rays, the vinyl acetate polymerises in presence of SiCl_4 (fig. 9), namely in presence of about 1% by volume SiCl_4 the velocity of polymerisation decreases to the third value of that of the pure vinyl acetate, then it increases until reaching the velocity of polymerisation of the pure monomer. It is probable that in presence of 1% by volume SiCl_4 , during the reaction of vinyl acetate and SiCl_4 , the decrease of the velocity of polymerisation is caused by the formation of a compound having inhibiting effect. This is a possible explanation for the lack of polymerisation initiated by azobisisobutyronitrile in case of vinyl acetate.

On basis of the above - mentioned measurements, the determination of the constant G_R for producing SiCl_4 free radicals is in progress.

References

1. A. J. Barry, L. DePree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2916, 1947.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуконская, Докл. АН СССР, 115/4, 734, 1957.
3. R. A. Gregg, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2373, 1948.
4. R. A. Gregg, D. M. Alderman, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3740, 1948.
5. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press. Ithaca N. Y., 1949, 53.
6. A. Chapiro, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 47, 747, 1950.

Автореферат

Кинетика радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированная азоизобутиронитрилом в присутствии SiCl_4 при 50, 60, 70° исследовалась dilatометрически. Присутствие SiCl_4 в реакционной смеси не влияет на общую скорость полимеризации. Определялись константы переноса цепи с SiCl_4 , и также энергии активации реакции переноса цепи. SiCl_4 является ингибитором полимеризации винилацетата, инициированной азоизобутиронитрилом.

Исследовалась кинетика радикальной полимеризации винилацетата, стирола и метилметакрилата в присутствии SiCl_4 , инициированная рентгеновскими лучами. Определена зависимость скорости радиационной полимеризации перечисленных мономеров от концентрации.

На основе кинетических измерений поведение SiCl_4 и радикала SiCl_3 сравнивалось с поведением CCl_4 и радикала CCl_3 при радикальных полимеризационных процессах, инициированных азоизобутиронитрилом и рентгеновскими лучами.

Résumé

La cinétique de polymérisation radicale de styrolène et de méthylméthacrylate, amorcée par azo-bis-isobutyronitrile en présence de SiCl_4 à 50, 60, 70 °C était étudiée d'une façon dilatométrique. La présence de SiCl_4 en mélange réactionnaire n'exerce aucune influence sur la vitesse générale de polymérisation. On déterminait les constantes du transfert de chaîne avec SiCl_4 de même que l'énergie d'activation de la réaction de transfert de chaîne.

SiCl_4 est un inhibiteur de polymérisation d'acétate de vinyle, amorcée par azo-bis-isobutyronitrile.

Une influence de concentration sur la polymérisation par l'irradiation des monomères énumérés a été déterminée.

En se basant sur les mesures cinétiques on faisait une comparaison de la conduite de SiCl_4 et radical SiCl_3 à la conduite CCl_4 et radical CCl_3 pendant les procédés de polymérisation radicale, amorcée par azo-bis-isobutyronitrile et rayons Roentgen.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 8 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

UNE METHODE D'ETUDE DE LA VITESSE DE LA POLYMERISATION A HAUTE CONVERSION

M. Kryszewski, B. Grosmanowa

(Pologne)

L'étude de la polymérisation à haute conversion présente un intérêt non seulement au point de vue technologique mais elle est aussi intéressante comme problème de la cinétique des réactions radicalaires dans les milieux très visqueux.

L'étude de la cinétique de la polymérisation à haute conversion entraîne de grandes difficultés. La méthode dilatométrique appliquée par Schulz et Harborth [1] et par les autres auteurs est bien compliquée.

Nous avons mis à point une nouvelle méthode d'étude de la vitesse de la polymérisation à haute conversion en profitant du changement du taux de la polarisation de la lumière de fluorescence émise par «l'indicateur fluorescent» avec l'augmentation de la quantité du polymère en solution c. à d., avec le changement du taux de la conversion. Au cours du processus de la polymérisation le teneur du polymère en solution croît et on observe une augmentation de la viscosité du milieu directement liée avec la concentration et le poids moléculaire du polymère formé.

Le taux de la polarisation p , de fluorescence d'une substance fluorescente dans un solvant est liée à la viscosité η du milieu par des relations données par plusieurs auteurs [2—4]. Dans toutes les équations p , dépend aussi de la durée de vie τ , de l'état excité de molécule fluorescente, de la température T , et du volume hydrodynamique molaire V , de la même molécule. Etant donné que pendant la polymérisation il y a de forts changements du milieu (correspondantes à différentes conversions connues) on peut envisager une influence sur les paramètres indiqués ici-dessus. C'est pour cela qu'on ne peut pas immédiatement utiliser les équations données par Perrin [5] ou Lewschin [6] qui relient p à η .

Pour se rendre indépendant de ces paramètres et des difficultés liées avec l'application de ces équations, nous avons tracé une courbe-étalon caractérisant la relation du taux de la polarisation p de fluorescence avec la concentration du polymère en solution c'est à dire une courbe-étalon de la relation de p en fonction de conversion x en p. c.

Cette courbe a été obtenue de la manière suivante: On a effectué les polymérisations de ce monomère dont la cinétique sera étudiée subséquemment dans les mêmes conditions, bien définies qu'on avait prévues pour l'étude de la cinétique (le concentration de l'initiateur, la température etc. étaient constantes). La réaction avait été interrompue après qu'on avait obtenu une conversion x convenable, en plongeant le récipient de la réaction dans un mélange $\text{CO}_2\text{solide} + \text{acétone}$. On avait ensuite ajouté une forte quantité du solvant et précipité rapidement le polymère formé. La masse du polymère obtenue avait été utilisée pour calculer le taux de conversion x . Ensuite le polymère bien sec avait été dissous dans une telle quantité du monomère pour que sa concentration soit identique à celle qu'on avait eu au moment d'interrompre le processus de la polymérisation. On avait ajouté au monomère une quantité convenable d'indicateur fluorescent. De cette façon, nous avons obtenu des solutions fluorescentes correspondantes à différentes conversions connues. Ensuite on avait mesuré le taux de polarisation de la fluorescence émise par ces solutions en prenant comme lumière incidente la lumière visible d'une longueur d'onde la plus longue possible (pour être encore dans le domaine de Stokes). Le changement du p avec x avait été spécialement sensible pour des grandes valeurs de x , c'est à dire dans ce domaine où la méthode dilatométrique présente de grandes difficultés.

On peut aussi effectuer les mesures de la polarisation de fluorescence dans un dilatomètre convenablement construit et la vitesse de la formation du polymère peut être ainsi étudié au moyen de la méthode classique. Ceci permet d'étudier la cinétique aussi pour les petits x , où la méthode de l'indicateur fluorescent est un peu moins sensible.

L'usage de l'indicateur fluorescent exige quelques remarques pour préciser les conditions qui doivent être observées:

Dans le cas où le monomère est lui même fluorescent dans le domaine des longues ondes du spectre visible (en employant comme lumière incidente les ondes les plus longues possibles), on n'est pas obligé d'ajouter aucun indicateur fluorescent. La courbe-étalon peut être obtenue de la même manière décrite ici-dessus, c'est à dire en étudiant la polarisation de la fluorescence de la solution contenant une convenable quantité du polymère en monomère (le polymère doit être obtenu dans les conditions

identiques à celles dans lesquelles on veut étudier la cinétique).

Dans le cas où le monomère n'est pas fluorescent dans la domaine des longues ondes du spectre visible ¹, il faut utiliser les indicateurs de fluorescents. Ces indicateurs doivent correspondre aux conditions suivantes:

La fluorescence de l'indicateur doit se trouver dans le domaine des ondes longues du spectre visible pour qu'on puisse utiliser telle lumière incidente qui ne provoque pas des effets de la photopolymérisation.

L'initiateur fluorescent ne doit pas influencer la cinétique de la polymérisation (il n'est pas ni initiateur, ni sensibilisateur, ni inhibiteur de la polymérisation). Dans une faible concentration l'initiateur ne joue que le rôle d'une impureté inactive.

La présence des initiateurs de la polymérisation ne doit pas influencer la fluorescence de l'indicateur fluorescent. De même la luminescence de l'indicateur ne doit pas être influencé par le monomère ou polymère formé au cours de la réaction.

Le choix d'un indicateur fluorescent est par conséquent assez compliqué. Dans le cas de monomères vinyliques qui polymérisent en bloc (sans précipitation du polymère) on peut toujours choisir un indicateur convenable. Les colorants fluorescents qui correspondent aux conditions ci-dessus sont ordinairement peu solubles dans les monomères, mais ce sont précisément les faibles concentrations qui sont bien convenables (de l'ordre 10^{-5} g/cm³). Pour les esters d'acide méthacrylique on peut utiliser 1,5-diphenylhexatriène ou POPOP. Pour le styrène on obtient des résultats avec le chrysène.

Pour l'étude cinétique ainsi que pour établir une courbe-étalon on se sert de l'appareil représenté par le schéma général (projeté dans le plan horizontal),

où S — Source de la lumière incidente avec des lentilles et filtres convenables.

P₁ — Polarisateur.

T — Thermostat où baigne le dilatomètre-cuve. Le dilatomètre possède deux fenêtres pour laisser passer le faisceau incident et la lumière de la fluorescence observée dans la direction perpendiculaire à la direction du faisceau incident.

L — Le système des lentilles, filtres et diaphragmes.

A — Compensateur d'Arago.

P₂ — Polarisateur-analisateur.

M — une lame demi-onde avec un système pour le mettre

¹ Si le monomère est fluorescent dans le domaine de U. V., où même dans la partie de courtes ondes du spectre visible, il faut appliquer comme lumière incident les rayons U. V. (l'excitation de Stokes) qui certainement peuvent provoquer une photopolymérisation du monomère.

- en rotation avec une fréquence donnée (modulation de la lumière)
- Ph — Photomultiplicateur avec une lentille est une alimentation convenable.
- B — L'indicateur de minimum du courant photoélectrique donné par le photomultiplicateur.

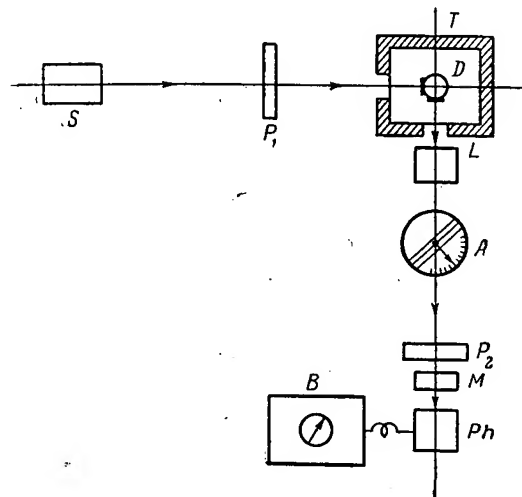


Fig. 1. Schéma de l'appareil.

Cet appareil est construit en général d'après le système de Wille [7] et accomplit toutes les conditions d'une exacte mesure du taux de polarisation de la lumière.

Rappelons le principe des mesures: on tourne le compensateur A jusqu'à ce que le dépolarisation du faisceau soit complète (minimum du courant photoélectrique). On trouve l'angle de la rotation φ de A, sur un cercle divisé. Le taux de polarisation de la lumière est calculé d'après l'équation de Kawski — Newman [8] que relie l'angle φ de la rotation d'une pile des plaques de verre, leur nombre n et leur indice de réfraction n .

En vue de faciliter les mesures, on avait tracé pour ce compensateur une courbe-étalon en portant en ordonné l'angle φ en abscisse le taux de la conversion x .

En effectuant les mesures du changement du taux de polarisation de la lumière émise par l'indicateur fluorescent en fonction du temps de la polymérisation ayant lieu dans le dilatomètre, on peut étudier le cinétique de ce processus. Les mesures faites dans les conditions nommées ci-dessus ne provoquent aucune

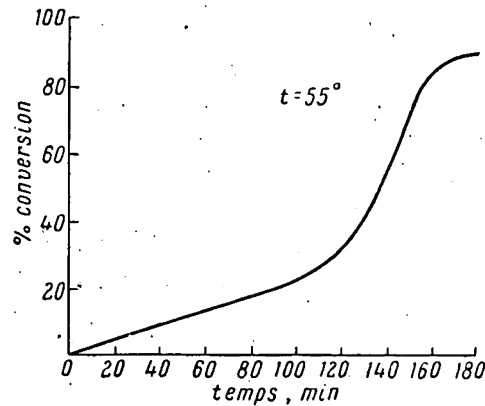


Fig. 2. La courbe de la conversion des méthacrylate de méthyle en fonction de temps.

perturbation de la polymérisation et peuvent être menées dans différentes températures et avec quantités convenables d'initiateur.

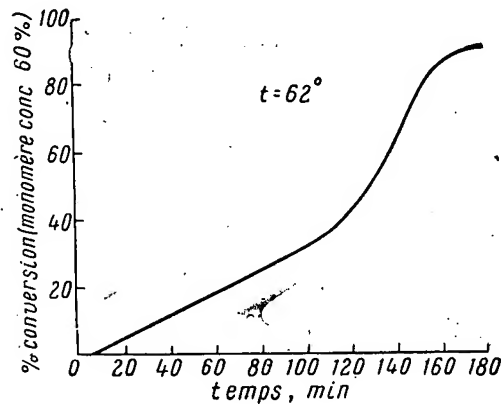


Fig. 3. La courbe de la conversion du méthacrylate de méthyle (conc. 60% en benzène) en fonction de temps.

Afin de vérifier expérimentalement la méthode qu'on vient décrire brièvement, nous avons étudié la cinétique de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, de méthacrylate de butyle, et de vinyle acétate pour la haute conversion.

Dans le cas du méthacrylate de méthyle et de butyle, on a utilisé comme l'indicateur fluorescent diphenylhexatriene qui

d'après nos mesures n'influence pas la cinétique de la polymérisation. De même, on peut utiliser aussi le fluoresceine qui, elle non plus, n'influence pas la polymérisation conformément à nos résultats et ceux de Bamford et Dewar [9].

A titre d'exemple nous présentons ici la courbe de la conversion pour méthacrylate de méthyle avec 0,125% du benzoyl peroxyde.

Cette méthode peut être appliquée aussi aux solutions concentrées de monomère dans un solvant convenable. Comme exemple d'application de cette méthode aux solutions, nous avons présenté une courbe de conversion pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle en solution de 60% en benzène.

D'accord avec des résultats des autres auteurs, [10, 11] nous avons constaté une forte accélération de la polymérisation à conversion $x = 20\%$.

Les résultats d'une étude systématique de la cinétique de polymérisation du méthacrylate de méthyle, méthacrylate de butyle et de vinyle acétate seront publiés plus tard.

References

1. G. V. Schultz, G. Harborth, Makromolek. Chem., 1, 160, 1947.
2. G. V. Schulz, G. Harborth, Angew. Chem., 59, 90, 1947; P. Pringsheim, «Fluorescence and Phosphorescence», New York, Intersc. Publ., 1949.
3. Th. Förster, Fluorescence Organischer Verbindungen, Gottingen, Vanderhoeck — Ruprecht, 1951.
4. P. P. Feofilow, Polarisovanaja luminescencja atomow, molekul i kristalow, en russe. Moscou, Gos. Izdat. Fiz. Mat. Lit., 1959.
5. F. Perrin, Ann. phys., 12, 169, 1929; Acta phys. polon., 5, 335, 1936.
6. W. L. Lewschin, J. Physics USSR, 1, 265, 1939.
7. H. Wille, Optik, 9, 84, 1952.
8. A. Kawski, Optik, 11, 520, 1956.
9. C. H. Bamford, M. J. Dewar, Proc. Soc. Dy. Col., 1949.
10. G. M. Burnett, L. D. Loan, Collection, 22, 113, 1957.
11. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 8, 290, 1956.

Автореферат

Изучение процессов полимеризации до больших степеней превращения важно не только для технологии, но интересно также с точки зрения изучения свободно радикальных процессов в не жидкой среде.

Был разработан метод изучения полимеризации при больших степенях превращения. Метод основан на определении

изменения скорости поляризации раствора мономера с небольшим количеством флуоресцирующего вещества (в случае, если мономер сам не флуоресцирует).

В качестве флуоресцирующего вещества должно быть использовано такое вещество, которое не влияет на кинетику полимеризации; концентрация его порядка 10^{-6} г/см³. Флуоресценция должна вызываться светом такой длины волны, которая не вызывает полимеризации.

Аппаратура состоит из термостатированного сосуда для полимеризации и соответствующего приспособления для измерения скорости поляризации света. С помощью этого же приспособления (после небольшой модификации) можно измерять интенсивность флуоресценции.

Этим методом был изучен ход полимеризации метилметакрилата и бутилметакрилата. Было найдено, что скорость реакции постоянна некоторое время, а затем резко возрастает. Ускорение и изменение констант скорости подтверждено результатами других авторов.

Summary

The investigation of polymerisation processes to high degrees of conversion is not only technological important, but is interesting for knowledge of free radical processes occurring in nonfluid media.

A method was developed for polymerization studies at high degrees of conversion. This method is based on measurement of the change in rate of the polarization of a monomer solution containing a small quantity of fluorescent substance (if the monomer does not fluoresce).

As fluorescent substance a compound should be employed that does not affect the polymerisation kinetics. The concentration of fluorescent substance is of the order 10^{-6} g/cm³. The fluorescence should be excited with light of such wavelength, which does not initiate polymerisation.

The apparatus consists of a thermostated polymerisation vessel and a sensitive device to measurement of the rate of polarisation of light. By the same device (with a little modification) it is possible to measure the intensity of fluorescence.

By use of this method the entire course of the polymerisation of methyl methacrylate and buthyl mathacrylate was examined. The rate of reaction was found to be constant for some time and then to rise sharply. The acceleration and the change of the rate constants was confirmed by the results of other authors.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Т. Е р и ш а н, М. М а р г а р и т о в а

(СССР)

В работах Медведева с сотрудниками [1—3], посвященных исследованию эмульсионной полимеризации стирола и изопрена, было показано, что согласно с найденными экспериментальными результатами может быть достигнуто, если рассматривать эмульгатор как объем, в котором возникает и развивается общий процесс полимеризации. Это дает принципиальную возможность охватить широкий круг процессов эмульсионной полимеризации и использовать для описания найденных закономерностей в первом приближении обычную элементарную систему реакций гомогенной полимеризации. Для дальнейшего изучения закономерностей эмульсионной полимеризации и их рассмотрения нами было предпринято исследование полимеризации метилметакрилата (ММА), хлоропрена (ХП) и винилиденхлорида (ВХ) в присутствии различных эмульгаторов и инициаторов в широком интервале их концентраций и при различных соотношениях фаз. При проведении работы особое внимание было обращено на очистку исходных веществ и тщательное проведение опытов. Для кинетических исследований полимеризации была применена установка, аналогичная той, которая описана в работе Бертоломе [4]. В качестве эмульгаторов были использованы лаурат натрия (ЛН) и натриевые соли сульфокислот углеводородов жирного ряда (МК), в качестве инициаторов — перекись бензоила (ПБ) и персульфат калия (ПК). Каждый опыт проводили одновременно в двух дилатометрах. Повторение опытов, поставленных в одинаковых условиях, показало полную кинетическую воспроизводимость полученных результатов. Исследование проводили по двум основным кинетическим параметрам — зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгаторов ($C_{эм}$)

и концентрации инициатора ($C_{ин}$). Скорость полимеризации v везде выражена в граммах полимера на 100 мл водной фазы в час. Для иллюстрации найденных закономерностей приведен рис. 1, на котором изображена зависимость скорости полимеризации хлоропрена от $C_{эм}$. Эти зависимости характеризуются тремя типами кривых. Кривая 2 показывает, что в присутствии

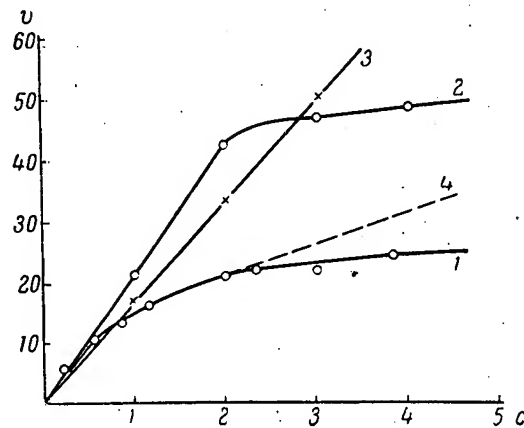


Рис. 1 — Зависимость скорости полимеризации хлоропрена в эмульсии от концентрации эмульгатора.

1 — МК; $C_{ПК} = 0,0125$, 2 — ЛН; $C_{ПБ} = 0,025$, 3 — МК; $C_{ПБ} = 0,025$. 1, 2 и 3 — экспериментальные данные; 4 — по уравнению $v = [K \cdot C_{ин}]^{1/2}$. Соотношение органической и водной фаз = 1 : 2: 1 — 30°, 2 и 3 — 40°. Все концентрации выражены в г/100 мл водной фазы.

ПБ v пропорциональна $C_{эм}$ для ЛН до значения $C_{эм} \leq 2$. При $C_{эм} > 2$ наступает резкое изменение характера кривой и v становится независимой от $C_{эм}$. Это изменение, как будет показано далее, объясняется образованием полимолекулярных слоев мыла на поверхности полимерных частиц. В присутствии ПК, когда действует закон $v \approx C_{ин}^{1/2}$ (рис. 1, кривая 1, прерывистая кривая 4), переход к независимости скорости совершается более плавно. В случае эмульгатора МК и инициатора ПБ пропорциональная зависимость v от $C_{эм}$ распространяется на все интервалы исследованных $C_{эм}$, что свидетельствует о зависимости склонности эмульгаторов к образованию полимолекулярных слоев на полимерных частицах не только от величины их общей поверхности, но и от природы эмульгатора. Аналогичные закономерности наблюдаются и при полимеризации

ВХ, но с некоторыми отличиями, обусловленными физической природой этого полимера (стеклообразное состояние, нерастворимость мономера в полимере, особые свойства адсорбции мыла и др.). Эти особенности не могут быть рассмотрены в этом докладе в связи с ограниченностью его объема. В дальнейшем будут изложены только результаты исследований полимеризации ММА. В этом случае исследование кинетических

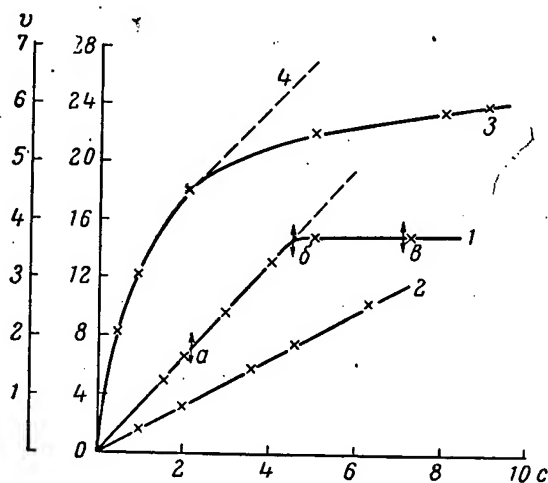


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата в эмульсии от концентрации эмульгатора (50°).

1 — МК; $C_{ПБ} = 0,0125$; 2 — ЛН; $C_{ПБ} = 0,0125$; 3 — МК; $C_{ПБ} = 0,0125$. 2 и 3 — экспериментальные данные; 4 — по уравнению $v = K C_{ПБ}^{1/2}$. Крайняя левая ордината для кривой 1.

закономерностей сопровождалось определением размера и числа полимерных частиц в последовательных стадиях полимеризации при разных условиях с помощью метода мыльного титрования и измерения электропроводности полученных латексов. Данные о зависимости скорости полимеризации ММА от концентрации эмульгаторов приведены на рис. 2. Здесь видно, что характер закономерностей аналогичен рассмотренным зависимостям ХП на рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ММА от концентрации инициаторов, представленная на рис. 3, является общей для большей части процессов эмульсионной полимеризации. Она ранее наблюдалась при эмульсионной полимеризации изопрена [4] и стирола [3] и была нами констатирована при полимеризации ХВ и ХП. При

малых концентрациях $v \approx C_{ин}^{1/2}$, при больших — показатель степени меньше $1/2$; в пределе $v \approx C_{ин}^0$.

Эти отклонения от закона квадратного корня, как было указано в работах [1—3], объясняются тем, что в реакции обрыва полимерных радикалов путем их взаимного соединения включаются реакции между полимерными и первичными радикалами. При преобладании реакций обрыва последнего типа

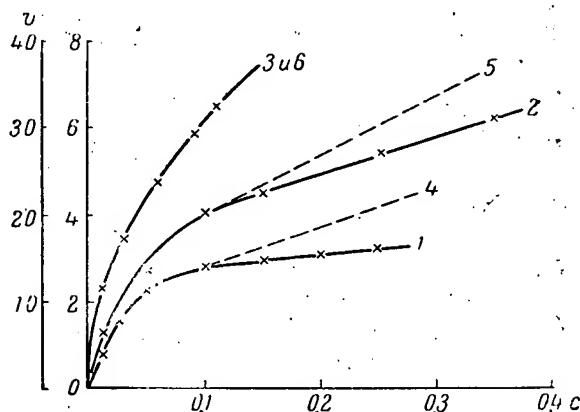


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризаций метилметакрилата в эмульсии от концентрации инициатора.

1 — ПБ; $C_{МК} = 1$; 2 — ПБ; $C_{ДН} = 1$; 3 — ПК; $C_{МК} = 1$.
1, 2 и 3 — экспериментальные данные; 4, 5 и 6 — по уравнению $v = K C_{ин}^{1/2}$. Соотношение фаз = 1 : 2. Крайняя левая ордината для кривой 3 и 6.

скорость полимеризации не зависит от концентрации инициатора. Одним из интересных наблюдений, сделанных при выполнении исследований, является то, что наличие предельных значений по эмульгатору (независимость скорости от концентрации эмульгатора) представляет собой не исключение, как это можно было считать ранее, а довольно общее явление. Для выяснения природы этого явления были взяты латексы полиметилметакрилата, полученные в условиях, показанных стрелками на кривой 1 рис. 2, и подвергнуты изучению методом мыльного титрования и электропроводности. Этими измерениями было показано, что в области пропорциональной зависимости скорости от концентрации эмульгатора (а) поверхность полимерных частиц не насыщена мылом, в точке перехода (б) — полностью покрыта молекулами мыла, а в зоне постоянной (предельной) скорости (в) имеется избыток мыла. Этот избыток

не является источником возникновения мицелл, что неизбежно привело бы к увеличению скорости полимеризации, а образует полимолекулярные слои из молекул эмульгатора на поверхности полимерных частиц. Наступление предела скорости полимеризации по концентрации эмульгатора зависит от размера и числа частиц, т. е. от общей поверхности полимерных частиц. С увеличением концентрации инициатора, при одной и той же глубине полимеризации, образуется большее число

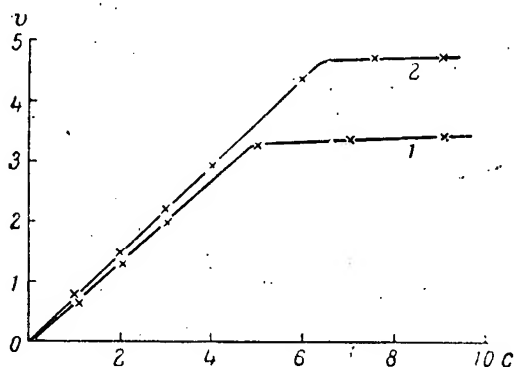


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации эмульгатора МК при разных концентрациях инициатора. 1 и 2 — $C_{ПБ} = 0,0125$ и $0,025$, соответственно. Соотношение фаз = 1 : 2; 50°

более мелких частиц. Общая поверхность при этом увеличивается, и, следовательно, насыщение поверхности и образование полимолекулярных слоев эмульгатора наступает при большей концентрации мыла, как это видно на рис. 4, где представлена скорость полимеризации MMA как функция концентрации эмульгатора МК для двух концентраций инициатора ПБ. Соответствующее этому графику изменение размера (диаметра d) и числа полимерных частиц N при одной и той же глубине полимеризации показано на рис. 5. Влияние концентрации инициатора на размер частиц сильнее проявляется при относительно малых значениях $C_{эм}$, влияние на число частиц, наоборот, при больших $C_{эм}$. Рис. 5 показывает также сильную зависимость параметров d и N полимерных частиц от концентрации эмульгатора. Подробные данные об изменениях размера и числа полимерных частиц в различных стадиях полимеризации MMA при различных концентрациях эмульгатора МК и инициатора ПБ будут рассмотрены в другом месте. В этом докладе следует только отметить один результат,

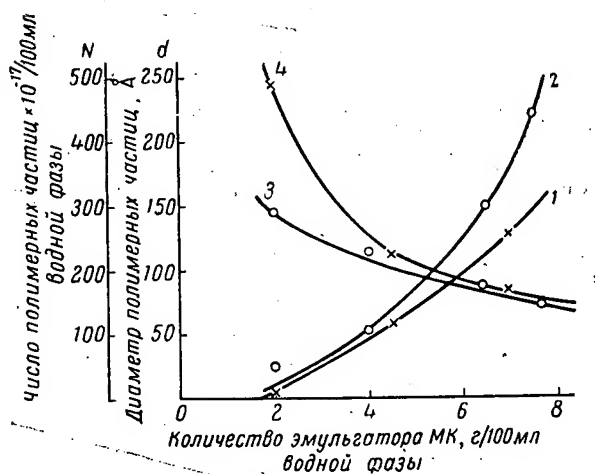


Рис. 5. Изменение диаметра (d) и числа (N) частиц полиметилметакрилата в зависимости от концентрации эмульгатора МК при разной концентрации перекиси бензоила. Соотношение фаз=1 : 4; 50°. Глубина полимеризации 9,44 г полимера / 100 мл водной фазы. Перекись бензоила: \times — 0,0125 и o — 0,025 г / 100 мл водной фазы; 1 и 2 — N ; 3 и 4 — d .

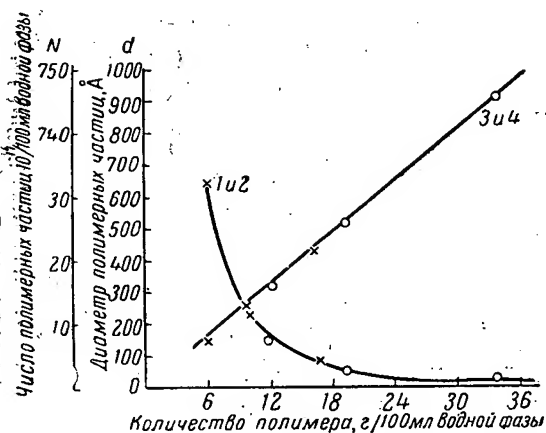


Рис. 6. Изменение диаметра (d) и числа (N) частиц полиметилметакрилата в зависимости от концентрации полимера при разных соотношениях фаз. $C_{\text{ПВ}} = 0,0125$; $C_{\text{МК}} = 2$. Соотношение органической и водной фаз: \times — 1 : 4; o — 1 : 2. 50°. 1 и 2 — N ; 3 и 4 — d .

который имеет существенное значение для рассмотрения вопроса о механизме эмульсионной полимеризации. Это подтверждение факта о сохранении постоянства величины общей поверхности полимерных частиц в течение всего процесса полимеризации. Медведев с сотрудниками [4, 6], впервые отметившие этот факт, объяснили его происхождение как результат явлений взаимослипания (коалесценции) полимерных частиц. Эти явления взаимослипания неизбежно должны были привести к уменьшению числа полимерных частиц в ходе полимеризации. Некоторые экспериментальные доказательства были ими приведены на основе использования метода светорассеяния. Нашими исследованиями было отчетливо показано, как это видно на рис. 6, что при росте диаметра полимерных частиц пропорционально количеству образовавшегося полимера, их число резко падает с глубиной полимеризации. Полученные результаты находятся в противоречии с теориями, основанными на допущении дискретности полимерных частиц и неизменяемости их числа в ходе полимеризации и наоборот, хорошо согласуются с представлениями об эмульсионной полимеризации как квазигомогенном процессе, в котором эффективный объем непосредственно связан с объемом имеющегося в системе эмульгатора.

Л и т е р а т у р а

1. С. С. Медведев, Simposio internazionale di chimica macromolecolare, Milano — Torino, 1956. Ricerca Sci. Suppl. 25, 1955.
2. С. С. Медведев, Symposium on Macromolecular Chemistry, Praha, 1957.
3. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной. Сб. «Проблемы физической химии», вып. 1, 1958, стр. 1.
4. E. Bartholome, H. Gerrens, Zeitschrift für Electrochemie, 3, 334, 1956.
5. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, Ж. физич. химии, 29, 250, 1955.
6. Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, С. С. Медведев, Коллоидн. ж., 28, 420, 1956.

Summary

A kinetic study of the polymerization of methylmethacrylate, vinylidene chloride and chloroprene in aqueous emulsion has been studied over a wide range of concentrations of emulsifier and initiator.

Potassium persulfate, hydrogen peroxide, sodium perborate, benzoyl peroxide and azodiisobutyronitril were used as initiators and the sodium salts of the sulfo acids of aliphatic hydrocarbons (MK emulsifier) and sodium laurate as emulsifiers.

The «soap titration» method coupled with conductimetric titration were employed to determine the number and size of the polymer particles formed at various stages of the polymerization process with respect to the concentration of the substances participating in the latter.

The kinetic relations and the data on the particle number and size were discussed from the standpoint of existing views on the mechanism of emulsion polymerization. This led to the conclusion that the discrete principle can not be applied to polymer particles, i. e. they can not be considered as micro — spaces where polymerization takes place independently of each other.

The experimental findings indicate that the relations are determined by the over-all volume of the emulsifier, independently of whether it is in the form of micelles or is on the surface of the polymer particles.

Résumé

On a fait l'étude de la cinétique de polymérisation en émulsions aqueuses du méthacrylate de méthyle, du chlorure de vinylidène et du chloroprène en de larges intervalles de concentration de l'agent émulsionnant et de l'initiateur.

A titre des initiateurs étaient employés le persulfate de potasse, l'eau oxygénée, le perborate de soude, le peroxyde de benzoyle et l'azodinitrile d'acide isobutyrique. En qualité des émulsionnants étaient utilisés les sels de soude des alcoylsulfates (émulsionnant MK), le laurate de soude.

Dans le but de déterminer la quantité et la dimension des particules polymérisées formées durant de différents stades de polymérisation aux diverses concentrations des substances utilisées au processus on a appliqué le procédé du «titrage savonneux» en combinaison avec la méthode conductométrique.

Les régularités cinétiques trouvées et les résultats des mesures du nombre et des dimensions des particules polymérisées ont été discutées du point de vue des idées existantes sur le mécanisme de polymérisation en émulsion. Cette discussion a permis de faire la conclusion, que le principe de discrétion ne peut pas être appliqué envers les particules polymérisées, c'est-à-dire que celles ne peuvent être considérées comme microvolume, dans lequel s'effectue la polymérisation indépendamment d'autres particules.

Les résultats des essais nous montrent que les régularités trouvées sont dues au volume total de l'agent émulsionnant, soit qu'il se trouve sous forme de micelles, soit qu'il se trouve sur la surface des particules polymérisées.

СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. Рышанек, М. Глоушек

(Чехословакия)

Один из авторов этого доклада [1] выразил скорость для одной частицы при эмульсионной полимеризации в области постоянной скорости полимеризации формулой, которую затем модифицировал и получил отношение

$$\frac{1}{v_{\text{pol}(1)}} = \frac{2}{K} + \frac{n}{v_i} \cdot \frac{k_3(x)}{K},$$

где

- $K = k_2(M)/N_A$;
- $v_{\text{pol}(1)}$ — скорость полимеризации для одной частицы (моль · сек⁻¹);
- n — концентрация всех частиц в эмульсии (моль · л⁻¹);
- v_i — скорость внедрения радикалов инициатора в частицы;
- (x) — активная концентрация замедлителя вокруг растущего радикала (моль · л⁻¹);
- k_3 — кинетическая постоянная обрыва цепи при помощи замедлителя (л · моль⁻¹ · сек⁻¹);
- k_2 — кинетическая постоянная роста цепи (л · моль⁻¹ · сек⁻¹);
- (M) — активная концентрация мономера вокруг растущего радикала (моль · л⁻¹);
- N_A — число Авогадро.

Этим отношением можно пользоваться при экспериментальной проверке зависимости скорости полимеризации для одной частицы от числа частиц и интенсивности инициирования. Для данного мономера k и $k_3(x)$ являются постоянными, так что обратное значение скорости полимеризации для одной частицы зависит только от величины соотношения между

числом частиц и скоростью внедрения радикалов инициатора в частицы. Путем графической экстраполяции зависимости обратного значения скорости полимеризации для одной частицы от соотношения между числом частиц и скоростью внедрения радикалов инициатора в частицы можно получить отрезок на оси ординат, величина которого выражает обратную величину максимальной достижимой скорости полимеризации для одной частицы в данной системе.

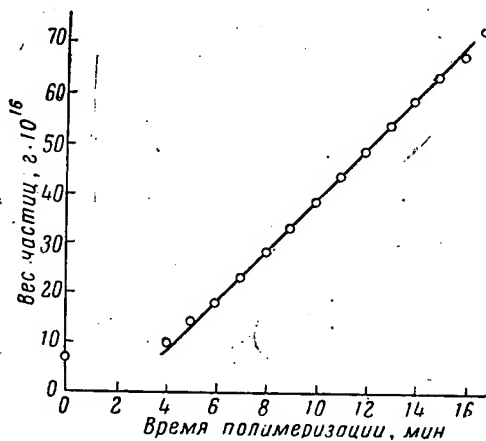


Рис. 1. Ход эмульсионной полимеризации винилацетата. Состав водной фазы: 10 ммоль $K_2S_2O_8$, 10 ммоль Na_2HPO_4 , температура 50° ; число частиц $3,62 \cdot 10^{12}$.

Сохраняя скорость внедрения радикалов в частицы постоянной, на основании ряда опытов, в котором меняется только число частиц, получаем зависимость скорости полимеризации от числа частиц. В другом ряду опытов, сохраняя постоянное число частиц и меняя интенсивность иницирования (например, изменением концентрации инициатора), можно получить зависимость скорости полимеризации для одной частицы от обратной величины скорости внедрения радикалов инициатора в частицы. Меняя оба параметра одновременно, получаем зависимость скорости полимеризации для одной частицы от соотношения между числом частиц и скоростью внедрения радикалов инициатора в частицы.

Для экспериментальной проверки мы изучали эмульсионную полимеризацию стирола, хлоропрена, метилметакрилата и винилацетата. Стирол, метилметакрилат и винилацетат перед полимеризацией подвергали ректификации; хлоропрен перегоняли в вакууме. Стирол, метилмета-

крилат и винилацетат полимеризовали при 50° , хлоропрен — при 40° . В отсутствие особых примечаний состав водной фазы был следующим: 10 ммолей персульфата калия и 10 ммолей двузамещенного фосфата натрия на 1 кг воды в эмульсии. В течение полимеризации отбирали пробы для определения размеров частиц. Размер частиц определяли измерением дисимметрии (Z 45/135) рассеянного света в сильно разбавленных дисперсиях. Требуемое число частиц в системе создавали при помощи латекса с известным числом частиц. Начальный размер частиц в латексе составлял около 1000 \AA , в конце полимеризации около 2000 \AA . В опытах, в которых изменяли концентрацию инициатора, было использовано постоянное число частиц, равное $1,5 \cdot 10^{12}$ на каждый 1 г воды в латексе. Количество мономера, примененное к полимеризации, колебалось от 1 до 3% по отношению к водной фазе.

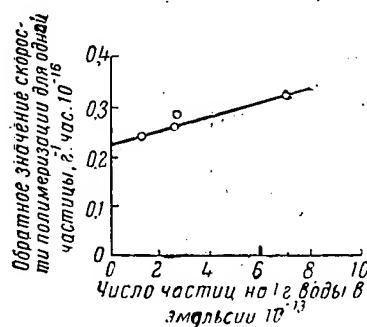


Рис. 2 Стирол. Зависимость [обратной величины скорости полимеризации для одной частицы от числа частиц. Состав водной фазы: 10 ммолей $K_2S_2O_8$, 10 ммолей Na_2HPO_4 , температура 50° .

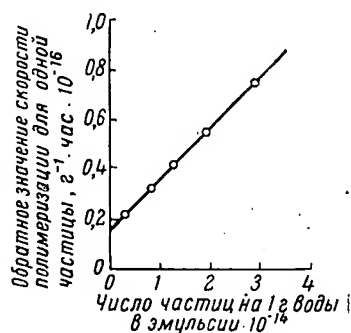


Рис. 3. Хлоропрен. Зависимость обратной величины скорости полимеризации для одной частицы от числа частиц. Состав водной фазы: 10 ммолей $K_2S_2O_8$, 10 ммолей Na_2HPO_4 , температура 40° .

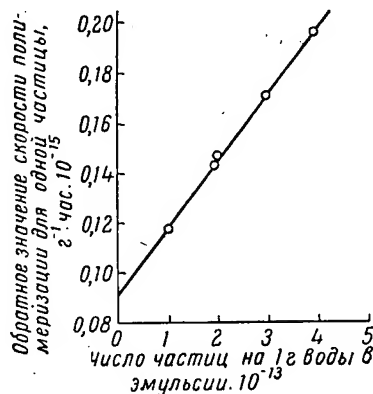


Рис. 4. Метилметакрилат. Зависимость обратной величины скорости полимеризации для одной частицы от числа частиц. Состав водной фазы: 10 ммолей $K_2S_2O_8$, 10 ммолей Na_2HPO_4 , температура 50° .

Скорость полимеризации для одной частицы была определена из линейной части кривой полимеризации. Пример типичной кривой полимеризации, полученной при опытах с винилацетатом, приведен на рис. 1. На рис. 2—4 показаны результаты, полученные при полимеризации стирола, хлоропрена и метилметакрилата в водной фазе с постоянной концентрацией

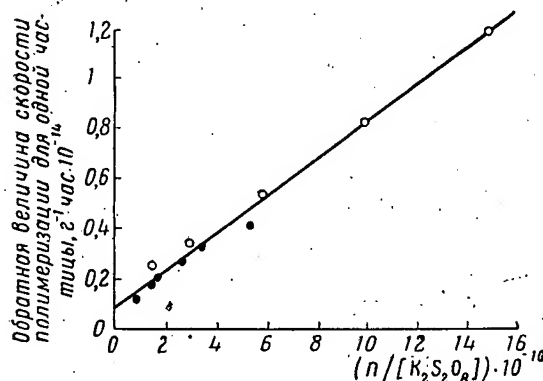


Рис. 5. Винилацетат. Зависимость обратной величины скорости полимеризации для одной частицы от числа частиц и концентрации инициатора. Температура полимеризации 50°.

● — постоянная концентрация инициатора и различное число частиц; ○ — постоянное число частиц и различная концентрация инициатора.

инициатора и с различным числом частиц в системе. Точки пересечения прямых с осью ординат определяют обратные величины максимальных скоростей полимеризации ($\text{г}^{-1} \cdot \text{час}$) для одной частицы у соответствующих мономеров; они равны для

стирола	$0,22 \cdot 10^{16}$
хлоропрена	$0,15 \cdot 10^{16}$
метилметакрилата	$0,09 \cdot 10^{16}$

На рис. 5 собраны результаты двух рядов опытов. Точками обозначены значения, полученные при опытах с постоянной концентрацией инициатора и с различным числом частиц в системе, кружками — результаты опытов, полученные при постоянном числе частиц и различной концентрации инициатора. В обоих рядах опытов экспериментальные условия были выражены отношением $n/[K_2S_2O_8]$.

На рис. 5 видно, что через точки, полученные для обоих рядов опытов, можно провести прямую, точка пересечения ко-

торой с осью ординат определяет обратное значение максимальной скорости полимеризации для частицы $0,08 \cdot 10^{14}$. Вычисленные из полученных значений максимальные скорости полимеризации приведены в таблице.

Максимальная скорость полимеризации для одной частицы

Мономер	Температура, °C	Максимальная скорость полимеризации для одной частицы	
		г·час ⁻¹	г·сек ⁻¹
Стирол	50	$4,55 \cdot 10^{-16}$	$1,26 \cdot 10^{-19}$
Хлоропрен	40	$6,66 \cdot 10^{-16}$	$1,85 \cdot 10^{-19}$
Метилметакрилат	50	$11,1 \cdot 10^{-15}$	$3,09 \cdot 10^{-18}$
Винилацетат	50	$12,5 \cdot 10^{-14}$	$3,47 \cdot 10^{-17}$

Л и т е р а т у р а

1. А. Рышанек, J. Polymer Sci, 29, 557, 1958.

S u m m a r y

The rate of polymerization for a single particle in emulsion polymerization in the region of constant reaction velocities has been expressed by one of the authors in the form of an equation. Modifying the equation we obtain

$$\frac{1}{v_{\text{pol}(1)}} = \frac{2}{K} + \frac{n}{v_i} \cdot \frac{k_3(x)}{K}$$

where $K = k_2(M)/N_A$;

- $v_{\text{pol}(1)}$ — rate of polymerisation of single particle mole/sec;
- n — concentration of all particles in emulsion (mole/l);
- v_i — rate of incorporation of radical initiator into particle;
- (x) — active inhibitor concentration about the growing radical (mole/l);
- k_3 — kinetic inhibitor chain breaking constant (l/mole. sec);
- k_2 — kinetic chain propagation constant (l/mole. sec);
- (M) — active monomer concentration about the growing radical (mole/l);
- N_A — Avogadro number.

With the aid of this equation one may experimentally determine the dependence of the rate of polymerization of a single particle upon the total number and upon the rate of initiation. For a given monomer K and $k_3(x)$ are constants and the expression $1/v_{\text{pol}(1)}$ depends only upon the value of n/v_i' . Extrapolating graphically the dependence of $1/v_{\text{pol}(1)}$ upon n/v_i' we obtain an intercept on the ordinate axis, the value of which is the reciprocal of the maximum rate of polymerization for a single particle in the given system.

Maintaining v_i' constant, from a series of experiments in which the number of particles is varied we obtain the dependence of the polymerization rate upon the particle number. In another series of experiments with constant particle number and changing rate of initiation (for instance, by varying the initiator concentration) we obtain the dependence of the rate of polymerization of a single particle upon $1/v_i'$. Changing both parameters simultaneously we obtain the dependence of the rate for a single particle upon the value of n/v_i' . These relations were confirmed in experiments on the polymerization of vinyl acetate, styrene and chloroprene.

Résumé

La vitesse de polymérisation pour une (seule) particule à la polymérisation en émulsion dans la région de vitesse constante a été exprimé par l'un des auteurs de ce rapport moyennant une formule. Après avoir modifié cette formule nous avons obtenu

$$\frac{1}{v_{\text{pol}(1)}} = \frac{2}{K} + \frac{n}{v_i'} \frac{k_3(x)}{K},$$

où $k = k_2(M)N/A$;

$V_{\text{pol}(1)}$ — vitesse de polymérisation pour une seule particule (mol/sec⁻¹);

n — concentration de toutes les particules en émulsion mol/l⁻¹;

V_i' — vitesse d'implantation des radicaux d'initiateur en particules;

(x) — concentration active de relantisseur autour d'un radical croissant (mol/l⁻¹);

k_3 — constante cinétique de rupture de chaîne à l'aide de ralentisseur (l. mol.⁻¹sec⁻¹);

k_2 — constante cinétique de croissance de chaîne (l/mol⁻¹/sec⁻¹);

(M) — concentration active de monomère autour d'un radical croissant (mol. l^{-1});

N_A — nombre d'Avogadro.

Cette relation peut être utilisée pour vérifier expérimentalement la dépendance de la vitesse de polymérisation pour une particule relativement au nombre de particules et à l'intensité d'initiation. Pour le monomère donné, K et $k_3(x)$ sont constants et l'expression $1/v_{\text{pol (1)}}$ ne dépend que de la valeur n/v_i . À l'aide d'extrapolation graphique de la dépendance entre $1/v_{\text{pol (1)}}$ et n/v_i nous obtiendrons un segment sur l'axe des ordonnées, dont la valeur exprime une valeur inverse du maximum de vitesse possible de polymérisation pour une seule particule dans le système donné.

Tout en maintenant v_i invariable nous obtiendrons au moyen d'une série d'essais, au cours desquels nous varions le nombre de particules, la dépendance de la vitesse de polymérisation par rapport au nombre de particules. Dans une autre série d'essais, avec un nombre de particules constant, en changeant l'intensité d'amorçage (par exemple en changeant la concentration d'initiateur nous obtenons la dépendance de la vitesse de polymérisation pour une particule par rapport à $1/v_i$. En variant les deux paramètres en même temps, nous obtenons la dépendance de vitesse de polymérisation pour une particule relativement à la valeur n/v_i . Ces dépendances ont été vérifiées dans des essais concernant la polymérisation d'acétate de vinyle, de styrène et de chloroprène.

25X1

Page Denied

Next 6 Page(s) In Document Denied

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА

Ф. Грабак, Я. Заховац

(Чехословакия)

При эмульсионной полимеризации хлоропрена с целью получения обрабатываемого полимера реакцию ведут лишь до 90—92%-ной степени превращения мономера в полимер. Выше этой степени превращения даже в присутствии серы происходят реакции, ведущие к образованию трехмерного полимера — геля. Его образование теоретически обосновано и возрастает логарифмически в зависимости от степени превращения [1]. С экономической точки зрения является, однако, целесообразным доводить полимеризацию хлоропрена до более высокой степени превращения и получать растворимый полимер.

В настоящей работе мы попытались исследовать возможность приготовления растворимого полимера при полимеризации хлоропрена выше 92%-ной степени превращения. Для оценки качества образующихся полимеров необходимо было определить оптимальные условия взаимодействия тетраэтилтиурамдисульфида (ТЭТД) и сополимера хлоропрена с серой. С этой целью был приготовлен латекс по следующему модифицированному рецепту Бэроуса [2]:

Рецепт I

	Весовые части
Хлоропрен	100
Вода	150
$K_2S_2O_8$	0,6
NaOH	0,3
Дубосол (эмульгатор, содержащий сульфогруппы)	3,65
Канифоль	4,0
Сера	0,7

Полимеризацию вели при 40° до 60%-ной степени превращения. Отдельные пробы латекса подвергали потом воздействию ТЭТД при различных рН. После коагуляции латексов ацетоном и сушки осадков определяли количество полимера, нерастворимого в бензоле (сополимера хлоропрена с серой).

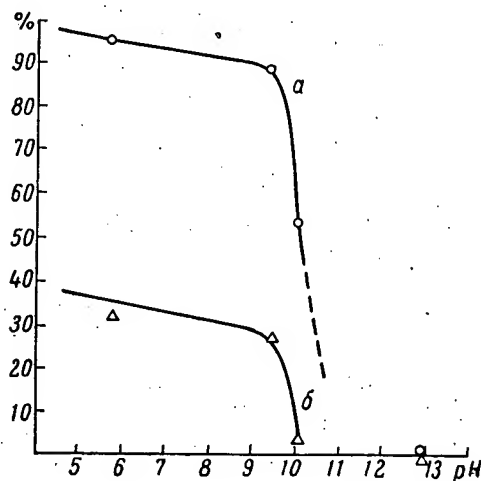


Рис. 1. Зависимость количества нерастворимого полимера (процент от общего количества) от рН латекса, обработанного ТЭТД.

а — одноминутное и б — двенадцатичасовое воздействие ТЭТД

На рис. 1 показана зависимость количества нерастворимого полимера от рН латекса, обрабатываемого тетраэтилтиурамдисульфидом. На верхней кривой эта зависимость показана после одноминутного, а на нижней — после двенадцатичасового взаимодействия ТЭТД с сополимером. Из рисунка видно, что при рН выше 11 одноминутное воздействие ТЭТД на латекс является достаточным.

При попытке использовать для изучения различных иницирующих систем рецепт I, происходила с ничтожной скоростью полимеризация, инициированная системой перекись бензоила — третичный амин. Причиной сильного замедления полимеризации, инициированной органической перекисью, оказалось канифольное мыло. Поэтому для дальнейших исследований применяли мерзолат, и полимеризацию производили по следующему простому рецепту:

Рецепт II

	Весовые части
Хлоропрен	100
Вода	150
Мерзолат	5
Перекись бензоила	0,3
Перекись водорода	0,5
Амин	1,0
Температура 25°	

На рис. 2 приведены кривые скоростей полимеризации, соответствующие исследованным иницирующим системам:

- | | |
|--|--|
| 1—перекись бензоила (ПБ) | 5—перекись водорода—ДМС |
| 2—ПБ—диметилсульфанилат ка-
лия (ДМС) | 6—перекись водорода—диметил-
анилин |
| 3—ПБ—ДМС, сера | 7—перекись водорода—триэтанол-
амин |
| 4—перекись водорода | 8—ПБ—ДМС в рецепте I вместо
$K_2S_2O_8$. |

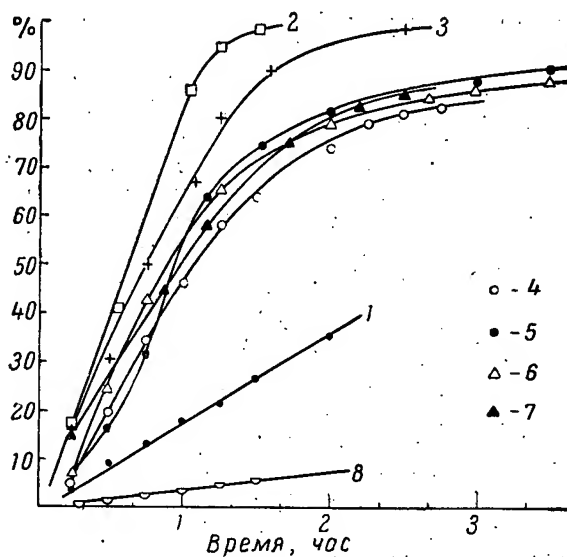


Рис. 2. Скорость полимеризации для различных иницирующих систем.

С перекисью бензоила и ДМС была достигнута 98%-ная степень превращения в течение 90 мин. (кривая 2) и с той же системой, в присутствии серы — 98%-ная степень превращения в течение 160 мин. (кривая 3). В присутствии перекиси водорода скорости полимеризации, особенно при высоких

конверсиях, значительно ниже (кривые 5, 6, 7).

С целью получения представления о характере полимера, образующегося при иницировании системой ПБ — ДМС в отсутствие серы (кривая 2 на рис. 2), определяли зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ в бензоле от процента превращения методом «вистекс» [3].

Кривая этой зависимости на рис. 3 и из нее вычисленная кривая Уолла [4] показывают, что образование разветвленных и сетчатых структур начинается при степени превращения около 30%.

Изучали также характер полимера, образовавшегося при полимеризации, прошедшей до 100%-ной степени

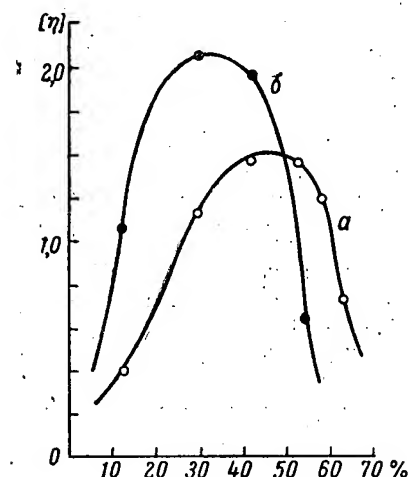


Рис. 3. а — кривая зависимости $[\eta]$ от процента превращения мономера в полимер для иницирующей системы ПБ — ДМС; б — кривая Уолла. $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

превращения в присутствии серы (кривая 3 на рис. 2). Латекс подвергали при pH 12 обработке ТЭТД, и полимер осаждали ацетоном. После обработки полимера бензолом в нем было обнаружено 88% геля.

Для понижения содержания геля в полимере последний опыт повторяли с тем различием, что при 80%-ной степени превращения в эмульсию добавляли 10 вес. ч. четыреххлористого углерода и 0,25 вес. ч. серы. При этом предполагалось, что четыреххлористый углерод будет не только регулятором, но и разбавителем органической фазы, в результате чего облегчится диффузия мономера и серы к радикалам, возникшим из инициатора и внутри цепей. Полимеризация была в этом случае полностью завершена в течение 8 час. Полимер, полученный после обработки латекса ТЭТД, растворялся в бензоле и содержал лишь ничтожное количество микрогеля. Характеристическая вязкость, измеренная в бензоле, соответствовала величине 0,67. Константа K из уравнения Хаггинса соответ-

ствовала 0,43 и приближалась к экспериментальным данным Мошела для неопрена ГН [5], что указывает на небольшое содержание разветвленных структур в полученном полимере.

В связи с замедлением полимеризации, наблюдаемым при попытке применить иницирующую систему «перекись бензоила — амин» в рецепте I вместо персульфата калия, проверяли также замедляющее действие канифоли. Замедляющие свойства канифоли хорошо известны и были подробно изучены при полимеризации других мономеров [6]. Для испытания ее влияния при исследуемой полимеризации ставили полимеризационные опыты по рецепту III.

Рецепт III

	Весовые части
Хлоропрен	100
Вода	150
Сера	0,7
Эмульгатор	5
Перекись бензоила	0,3
Персульфат калия	0,6
Азоизобутиронитрил	0,85

Влияние эмульгаторов на скорость полимеризации

Эмульгатор	Инициатор	Температура, °C	Кривая на рис. 4
«Обычная» канифоль	—	40	1
	ПБ	25	2
	ПБ	50	3
	АИБН	40	4
	K ₂ S ₂ O ₈	40	5
Гидрированная канифоль	—	25	6
	ПБ	25	7
	АИБН	40	8
	K ₂ S ₂ O ₈	40	9
Мерзолат	—	25	10
	ПБ	25	11

В этих опытах сравнивали инициирующие свойства перекиси бензоила (ПБ), персульфата калия и азоизобутиронитрила (АИБН) в эмульсиях калиевых мыл «обычной» и гидрированной канифоли и мерзолата (таблица).

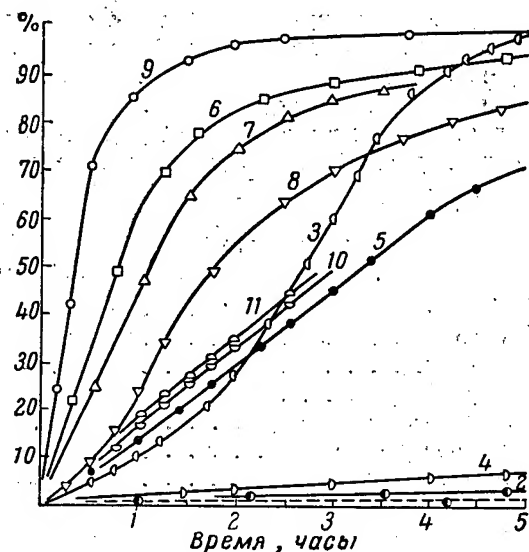


Рис. 4. Скорость полимеризации в эмульсиях солей «обычной» и гидрированной канифоли и мерзолата.

Кривые соответствуют опытам, описанным в таблице

Сравнение соответствующих кривых скоростей полимеризации на рис. 4 наглядно показывает замедляющие свойства «обычной» канифоли, особенно в присутствии органических инициаторов.

В ходе работы было замечено, что продолжительное пребывание ацетона над полимером, осажженным из латекса, обработанного ТЭТД, вызвало понижение его характеристической вязкости, по сравнению с вязкостью образцов полимеров, высушенных непосредственно после коагуляции. Для проверки наблюдаемого явления 60%-ный латекс, приготовленный по рецепту I, подвергали воздействию ТЭТД (2,5% вес. из расчета на полимер) в течение 24 часов. По истечении данного времени проводили коагуляцию латекса ацетоном; сушку полимера и определение его характеристической вязкости в бензоле. Величина $[\eta]$ соответствовала 1,56. На этот полимер

потом воздействовали в течение двух часов раствором ТЭТД в ацетоне. Характеристическая вязкость испытываемого полимера за это время понизилась до 0,87. При действии на тот же полимер растворами ТЭТД в бензоле, метаноле и ацетоне в течение 24 час., характеристическая вязкость понизилась во всех случаях до 0,77. Более подробное исследование этого явления продолжается.

Литература

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2893, 1947.
2. R. S. Barrows, G. W. Scott, Industr. Engng. Chem., 40, 2193, 1948.
3. D. A. Henderson, N. R. Legge, Canad. J. Res., 27B, 666, 1949; M. Morton, P. P. Salatiello, J. Polymer Sci., 6, 225, 1951.
4. T. T. Wall, R. W. Powers, J. Amer. Chem. Soc., 61, 904, 1761, 1947.
5. W. E. Mochel, J. B. Nichols, C. J. Mighton, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2185, 1948.
6. J. L. Azorlosa, Industr. Engng. Chem., 41, 1626, 1949; J. T. Hays, A. E. Drake, Y. T. Pratt, Industr. Engng. Chem., 39, 1129, 1947.

Summary

The emulsion polymerization of chloroprene has been investigated. Determinations have been made of the effect of the emulsifier on the polymerization rate in the presence of varying initiators. It has been found that in the case of monomer soluble initiators rosin soap (as compared with «merzolyte» and hydrogenated rosin) has been found to be a strong inhibitor of polymerization.

With the objective of ascertaining the optimum conditions of interaction between TETD and the polysulfide bonds of the chloroprene-sulfur copolymer the rate of rupture of the bonds in relation to the pH of the latex was determined. Polymerization of chloroprene in the presence of various initiator systems of the type peroxide-tertiary amine was investigated, using «merzolyat» as emulsifier. During the course of the polymerization the viscosity of the polymer was determined with the aid of the «Wistek» method for determining gel formation. On adding 5% by weight of carbon tetrachloride in the presence of sodium N,N-dimethylsulfanilate and benzoyl peroxide, a soluble polymer was obtained, the conversion reaching a value of 100%.

It was shown that phenyl- β -naphthylamine is an inhibitor of peroxide induced polymerization but has no inhibiting effect when aziosobutyronitrile is employed as initiator.

Résumé

Dans ce travail on étudiait la polymérisation en émulsion du chloroprène. On déterminait l'influence de la nature d'émulsifiant sur la vitesse de polymérisation en présence de divers initiateurs. On a trouvé que dans le cas des initiateurs solubles en monomère le savon de résine est un fort inhibiteur de polymérisation (par rapport au mirsolate et à la colophane hydrogénée).

On a étudié la polymérisation du chloroprène en présence de différents systèmes amorceurs du type «peroxyde — amine — ter» en employant le mirsolate comme émulsifiant. Lors du processus de polymérisation on mesurait la viscosité du polymère selon la méthode «visteke» pour la définition de la gélification. En présence de N,N-diméthylsulfonylate de sodium et peroxyde de benzoyle et en additionnant 5% en poids de tétrachlorure de carbone on a obtenu un polymère soluble à la conversion allant à 100%.

On a montré que le phényl- β -naphthylamine est un inhibiteur de la polymérisation amorcée par des peroxydes mais il n'exerce pas l'action inhibitrice étant utilisé comme initiateur du d'azoisobutyronitrile.

**ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ВО ВРЕМЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ**

Э. Турека, Г. Висъневски

(Польша)

Обширные исследования применения окислительно-восстановительных систем как инициаторов полимеризации, были проведены Керном, Баксендалем, Баконом и другими авторами [1—3]. Эти исследования показали, что иницирующее действие окислительно-восстановительных систем состоит в том, что возникающие во время реакции между окислителем и восстановителем (в качестве промежуточных продуктов) радикалы образуют с молекулами мономера активные комплексы. Действие это было подробно исследовано Баксендалем и его сотрудниками [2] на примере перекиси водорода и двухвалентного железа. Возникающие гидроксильные радикалы реагируют с молекулами мономера, образуя активные комплексы. Этим же способом объяснили Кольтгофф и сотрудники [4] механизм инициирования полимеризации при помощи системы перекись бензоила — соль двухвалентного железа.

Влияние других систем, например, содержащих персульфаты, было объектом исследований некоторых авторов [1, 5].

Исследования эти, между прочим, позволили установить, что определенные окислительно-восстановительные системы (редокс) могут для разных мономеров и в различных условиях оказывать различное влияние на ход полимеризации.

Так как в вышеупомянутых сообщениях не было проведено исследование явлений, сопровождающих каждую реакцию в окислительно-восстановительной системе, а именно изменение потенциала во времени, то мы решили в настоящей работе исследовать изменения потенциала в определенных выбранных системах и определить взаимосвязь с процессом полимеризации.

Для этой цели выбрали два разных примера, а именно: полимеризацию метилметакрилата в водной эмульсии и полимеризацию акрилонитрила в водном растворе.

В первом случае окислитель (перекись бензоила) был растворен в фазе мономера, а восстановитель (соль двухвалентного железа) — в водной фазе. В случае полимеризации акрилонитрила оба компонента окислительно-восстановительной системы (персульфат и соль двухвалентного железа) были растворены в воде.

Эмульсионная полимеризация метилметакрилата

Для эмульсионной полимеризации была выбрана следующая типичная система:

- метилметакрилат
- вода
- перекись бензоила
- соль двухвалентного железа
- сорбоза
- пирофосфат натрия
- стеарат натрия.

Полимеризацию проводили в закрытом сосуде в атмосфере азота, применяя магнитную мешалку.

Компоненты системы подвергали обычной очистке; кроме того из воды, предназначенной для приготовления эмульсии, удаляли кислород. Полимеризацию вели при постоянной температуре, для чего пользовались ультратермостатом.

В реактор были вмонтированы два электрода: платиновый (или золотой) и ненасыщенный каломельный (электрод сравнения).

Система электродов была соединена с потенциометром, при помощи которого измеряли изменения потенциала во время реакции.

Кривая превращения была построена также на основании результатов определения содержания мономера методом абсорбционной спектрофотометрии в ультрафиолетовой области.

Было определено, что растворы метилметакрилата в этаноле подчиняются закону Бера в исследуемом интервале концентраций. Кроме того было установлено, что в исследованной области спектра только метилметакрилат имеет максимум поглощения, в то время как другие компоненты практически спектрофотометрически прозрачны.

Вышеописанным способом была проведена серия полимеризаций с применением обоих методов измерений: спектрофотометрического и потенциометрического.

На основании полученных результатов были построены кривые: $E = \Phi_1(\tau)$ и $A = \Phi_2(\tau)$, т. е. изменений потенциала экстинкции как функций времени. Полученные результаты представлены на рис. 1.

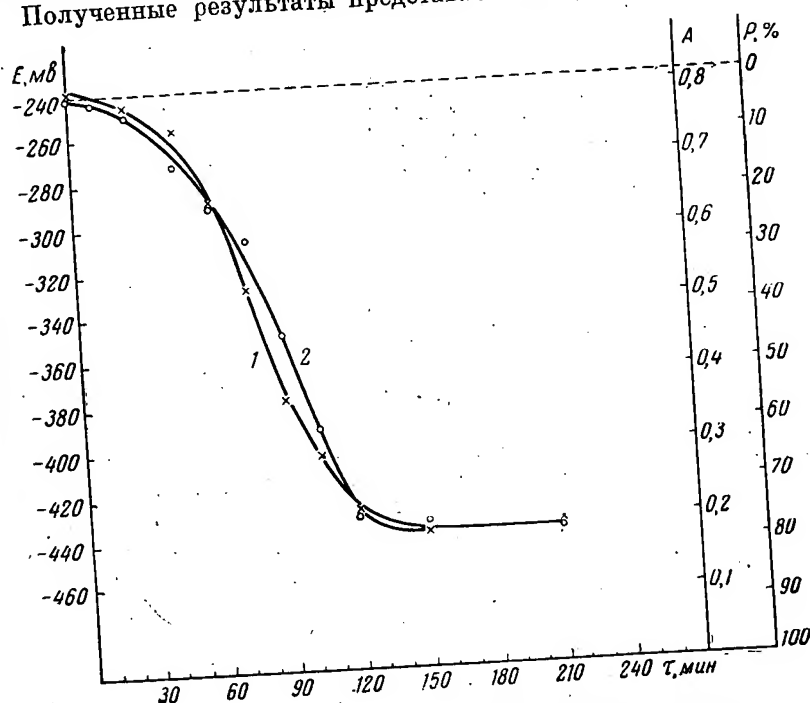


Рис. 1. Эмульсионная полимеризация метилметакрилата.
1 — изменение потенциала во время полимеризации; 2 — изменение степени превращения.

На этом графике шкала была выбрана таким образом на оси ординат, чтобы точка, соответствующая времени $\tau = 0$ (т. е. началу реакции) была общей для обеих измеряемых величин.

Сравнивая кривые $E = \Phi_1(\tau)$ и $A = \Phi_2(\tau)$, установили, что ход их аналогичен. Для проведения более тщательного анализа этой аналогии было исследовано, существует ли статистическая корреляция линейного типа между двумя переменными ΔE и A . После проведения статистического анализа был определен коэффициент корреляции для исследуемой серии изменений:

$r_0 = -0,9884$ с вероятностью $P = 0,95$ и уравнение прямой регрессии: $A = -2,947 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta E + 0,811$.

Это уравнение позволяет определить зависимость между изменением потенциала и степенью превращения, так как экстинкция для выбранной длины волны прямо пропорциональна концентрации мономера.

Полимеризация акрилонитрила в растворе

Процесс полимеризации изучали, употребляя систему:
акрилонитрил
вода
серная кислота
персульфат аммония
пиросульфит калия
соль двухвалентного железа.

Полимеризация была проведена в тех же условиях, как и эмульсионная полимеризация. Изменения концентрации мономера контролировали методом абсорбционной спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Однако, ввиду того, что растворы акрилонитрила в этаноле не подчиняются закону Бетта, было необходимо предварительно построить экспериментальную кривую зависимости концентрации мономера от экстинкций.

И в этом случае все остальные компоненты системы по сравнению с акрилонитрилом были спектрофотометрически прозрачными в исследуемой области спектра и интервале концентрации.

Была проведена серия измерений изменения потенциала во время полимеризации акрилонитрила, контролируемой спектрофотометрически. Результаты измерений, так же как и в случае эмульсионной полимеризации — представлены кривыми:

$$\Delta E = \Phi_1(\tau) \text{ и } C = \Phi_2(\tau).$$

Для примера такие кривые показаны на рис. 2. Как видно из графика, эти кривые имеют некоторое сходство.

Дополнительно, с целью изучения этого явления, были исследованы потенциалы при полимеризации акрилонитрила в растворе: 1) для систем с одинаковой концентрацией компонентов окислительно-восстановительной системы, но с разными концентрациями мономера; 2) для модельных систем, т. е. содержащих все компоненты окислительно-восстановительной системы, но не содержащих мономера.

Результаты измерений представлены на рис. 3 и 4.

Рис. 3 показывает кривые изменения потенциала во время течения полимеризации при разных начальных концентрациях мономера, а также кривую изменений потенциала в системе, не содержащей мономера. Как видно из графика, эти кривые практически имеют одинаковый характер, независимо от раз-ной первоначальной концентрации мономера и даже от его присутствия в системе.

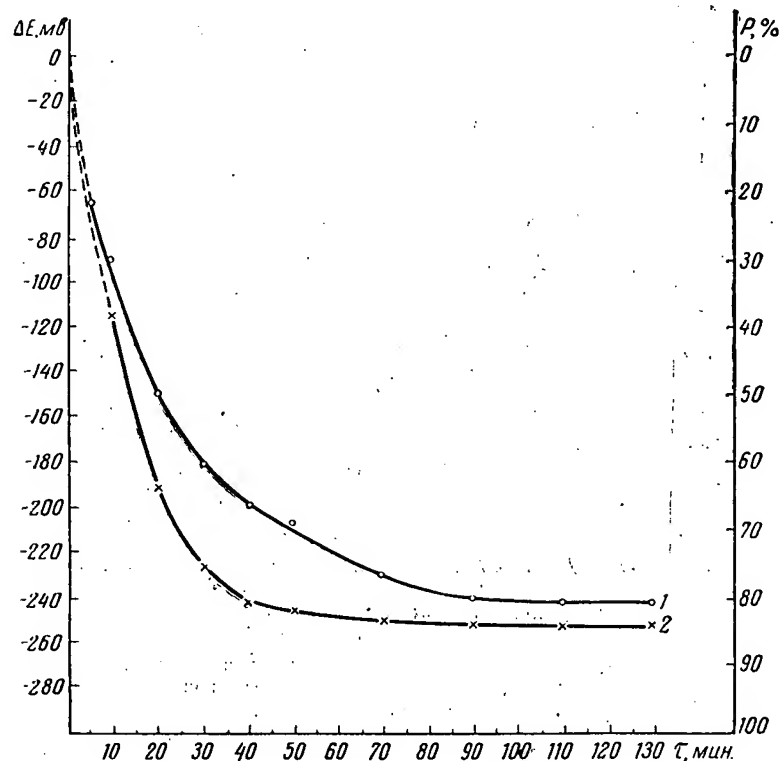


Рис. 2. Полимеризация акрилонитрила в растворе.
1 — изменение потенциала во время полимеризации; 2 — изменение степени превращения.

Рис. 4 показывает кривые изменения потенциала для модель-ных систем, не содержащих мономера, с разными concentra-циями окислителя. Из графика видно, что, как можно было ожидать, в этом случае изменения потенциала происходят различным образом.

На основании полученных результатов можно предполо-жить, что изменения потенциала связаны исключительно с

реакцией, происходящей в окислительно-восстановительной системе, и что на ее ход не оказывает влияния присутствие мономера или изменение его концентрации.

Изменение потенциала в рассматриваемых окислительно-восстановительных системах связано таким образом с реакцией разложения окислителя и вызванным этим изменением

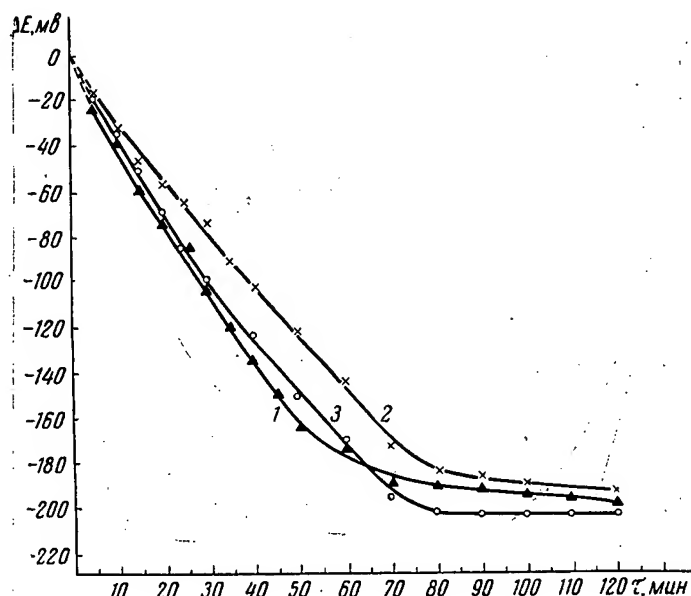


Рис. 3. Изменение потенциала во время полимеризации акрилонитрила и в системе, не содержащей мономера.
1 — система, не содержащая мономера; 2 — начальная концентрация мономера $C_1 = 0,278$ моль/л; 3 — начальная концентрация мономера $C_2 = 0,558$ моль/л.

соотношения концентраций окислителя — восстановителя. Можно принять, что наблюдаемое изменение потенциала является мерой скорости реакции разложения окислителя, которая, как известно, протекает с возникновением свободных радикалов в качестве промежуточных продуктов.

Согласно с литературными данными, во время реакции полимеризации в окислительно-восстановительных системах роль свободных радикалов ограничивается периодом иницирования процесса, но они не принимают участия в процессе обрыва цепей. Процесс роста цепей является этапом значительно более быстрым, чем реакция возникновения свободных радикалов. Из этого следует, что степень превращения зависит от скорости

возникновения свободных радикалов, а также от концентрации мономера.

Если в рассматриваемой нами системе 1 (эмульсионная полимеризация) можно было бы принять концентрацию мономера (кроме конечного этапа процесса) за постоянную, то кривая изменений потенциала, определяющая скорость возникновения

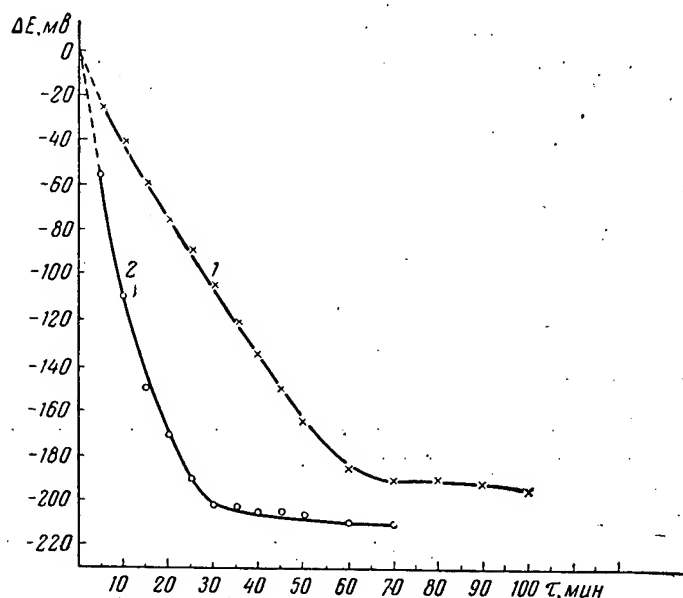


Рис. 4. Изменение потенциала в системе, не содержащей мономера.

1 — начальная концентрация $C_1 = 0,00427$ моль/л; 2 — начальная концентрация $C_2 = 0,0128$ моль/л.

свободных радикалов, должна была бы определять и степень превращения мономера.

Следует отметить, что предположение это может привести к изменению потенциала во время полимеризации этого типа в окислительно-восстановительных системах, как методу ее контроля.

Что касается системы 2 (полимеризация в растворе), то не зависящим от первоначальной концентрации мономера является только время течения реакции. Поэтому, при тех же концентрациях компонента (окислительно-восстановительной системы), но при разных концентрациях мономера реакция практически прерывается на разной степени превращения.

На основании полученных результатов и кинетических обсуждений можно вычислить эту конечную степень превращения.

Полная теоретическая интерпретация этих явлений требует расширения экспериментальных материалов и является предметом дальнейших исследований.

Л и т е р а т у р а

1. W. Kern, Angew. Chem., A59, 168, 1947; Makromolek. Chem., 1, 209, 249, 1947; Makromolek. Chem., 2, 48, 1948; Angew. Chem., 61, 471, 1949.
2. J. H. Baxendale и сотр., Trans. Faraday Soc., 42, 155, 668, 675, 1946.
3. R. G. K. Bacon, Trans. Faraday Soc., 42, 140, 1946.
4. J. M. Kolthoff, A. J. Medalia, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3784, 3789, 1949.
5. C. D. Josefowitz, H. Mark, Polym. Bull., 1, 140, 1945.

S u m m a r y

The change in potential during emulsion polymerization in a system in which the oxidizing agent is soluble in the disperse phase and the reducing agent in the aqueous medium, has been investigated.

The process was followed with the aid of an ultra violet absorption method.

The time - potential curve was found to be linearly related to the curve depicting the change in monomer concentration.

The results of the measurements were subjected to mathematical treatment to determine the correlation coefficient and to derive the direct regression equation.

Moreover other systems containing reducing and oxidizing agents and the monomer in a single phase have been studied. The change in potential in the process of polymerization for varying initial concentrations of the monomer has been determined. A relation has been established between the results obtained and the polymerization process.

Résumé

On a fait l'étude de la variation de potentiel pendant la polymérisation en émulsion dans le système, où l'oxydant est soluble en phase dispersée tandis que le réducteur est en phase aqueuse.

Le contrôle du cours de processus était effectué par la méthode absorptionométrique dans la région ultraviolette.

On a établi que la courbe de variation de potentiel dans le temps se trouve en corrélation linéaire avec la courbe de variation de concentration du monomère.

Dans le but d'établir la valeur du coefficient de corrélation et de déduire une équation de régression directe les résultats des mesures ont été soumis à l'analyse mathématique.

Sur la base des données obtenues on a déterminé la dépendance entre la variation de potentiel et la variation de concentration du monomère.

En plus on a étudié quelques autres systèmes qui renferment le réducteur, l'oxydant et le monomère en phase aqueuse. Une variation de potentiel au cours du procédé de polymérisation pour de diverses concentrations initiales du monomère peut être calculée.

On a établi la liaison entre les résultats obtenus et le cours du procédé de polymérisation.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И ХЛОРОПРЕНА ПО ТЕПЛОТЕ РЕАКЦИИ

З. М а н я с е н, А. Р ж е ж а б е н

(Чехословакия)

Для изучения кинетики реакций можно пользоваться, в частности, теплотой, выделяющейся при реакции. Исследованием разности температур между реакционной смесью и окружающей средой в зависимости от времени можно, после математической обработки этих функций времени установить не только порядок реакции, но и соответствующие кинетические константы.

Исследованная система состояла из полимеризуемой эмульсии, помещенной в колбу емкостью 500 мл, с наружным водяным охлаждением. При помощи термодпары в течение полимеризации через определенные интервалы времени измеряли разность температур ΔT между центральной частью колбы и охлаждающей баней, поддерживаемой при постоянной температуре, в условиях равномерного перемешивания. Уровень жидкостей и скорость подачи охлаждающей воды были точно определены.

Исходя из теплового баланса, мы можем описать исследуемую систему уравнением

$$dq/d\tau = Cd(\Delta T)/d\tau + K\Delta T. \quad (1)$$

Тепло, выделившееся при реакции за время $d\tau$, частично накапливается и вызывает повышение температуры системы на $d(\Delta T)$, остаток тепла отводится в холодильную баню. Постоянная K (кал·град⁻¹·сек⁻¹) характеризует процесс теплопередачи, C (кал·град⁻¹) — теплоемкость полимеризующейся системы; ΔH — теплота полимеризации; $[M]$ — концентрация мономера.

Таким образом, в уравнение (1) мы можем подставить функции времени протекающей реакции. Мы изучили случаи реак-

ций нулевого, первого и второго порядков и нашли соответствующие решения основного уравнения (1) для зависимости $\Delta T = f(\tau)$

а) реакция нулевого порядка:

$$\Delta T = \frac{\Delta H K_0}{K} [1 - \exp(-\tau K / C)] + \Delta T_p \exp(-\tau K / C) \quad (2)$$

б) реакция первого порядка:

$$\Delta T = \frac{\Delta H K_1 [M]_p}{K - C K_1} [\exp(-K_1 \tau) - \exp(-\tau K / C)] + \Delta T_p \exp(-\tau K / C). \quad (3)$$

Реакция второго порядка имеет несколько более сложную форму.

В уравнениях (2) и (3) символы K_0 и K_1 обозначают кинетические константы реакций нулевого и первого порядков, $[M]_p$ и ΔT_p — число молей и разность температур в начале реакции.

Величины констант K и C , или K_0 и K_1 можно определить из отношений (2) и (3) исследованием найденной экспериментальной функции $\Delta T(\tau)$. Расчет этих констант является более простым для $\Delta T_p = 0$.

Менее затруднительно определение постоянных K и C из установленной опытом зависимости $\Delta T(\tau)$ и из двух-трех значений глубины превращения x , измеряемых в конце реакции и в течение ее с использованием интегрированного уравнения (1):

$$q = [M]_p \Delta H_x = C \Delta T + k \int_0^{\tau_i} \Delta T d\tau. \quad (4)$$

Величину интеграла, определяемой плоскостью, ограниченной кривой, осью τ и ординатой τ_i можно легко установить [1, 2]. В уравнении (4) членом $C \Delta T$ в конце реакции пренебрегаем; значение K можно просто вычислить и этим способом, при второй известной глубине превращения, определить и постоянную C . Теперь из уравнения (4) можно вычислить любую серию значений глубин превращения и на основании их — значения общих скоростей реакции.

Экспериментальная часть

Изложенная теория была использована при исследовании эмульсионной полимеризации стирола и хлоропрена. В качестве эмульгатора применяли водный раствор лаурината калия и система была инициирована персульфатом калия при 40°.

Хлоропрен был очищен по методу Экегрена [3] и запас его сохранялся в нестабилизированном состоянии при -60° .

Стирол после повторной дистилляции сохраняли при температуре 20° . Перед использованием необходимые количества обоих мономеров подвергали перегонке в вакууме на колонке в токе азота.

Лауринат калия очищали двукратной перекристаллизацией и применяли в виде 10%-ного раствора.

Третичный фосфат калия употребляли во всех опытах для забуферивания мыла в концентрации 0,4 г/л водной фазы.

Опыты проводили в закрытой газонепроницаемой аппаратуре, снабженной мешалкой, в отсутствие давления, в инертной атмосфере чистого азота, позволяющей вести прибавление мономера и эмульгатора из мерников и отбор проб под давлением азота.

После выдержки эмульгированной реакционной смеси при постоянной температуре в условиях постоянного перемешивания из снабженной водяной рубашкой бюретки прибавляли свежеприготовленный раствор инициатора и немедленно начинали запись через интервалы времени в 1 мин. регистрируемых гальванометром мгновенных разностей температур эмульсии и бани с точностью $\pm 0,005^{\circ}$. Целесообразно пользоваться термопарой с подходящим усилителем постоянного тока и самопишущим милливольтметром [4].

Кинетика эмульсионной полимеризации стирола

Для калибровочных измерений проводили эмульсионную полимеризацию хорошо изученного мономера стирола.

На рис. 1 представлен типичный случай зависимости ΔT при полимеризации стирола в эмульсионной системе от времени. Горизонтальная часть кривой соответствует периоду реакции нулевого порядка при общей скорости полимеризации $v_s = 8,01 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot см $^{-3}$ \cdot сек $^{-1}$, установленной на основании результатов двух измерений, произведенных с точностью 1—2%. За этим периодом следует период скорости реакции первого порядка, вычисленный из уравнения (3). На рис. 1 представлены тоже значения скорости реакции нулевого порядка, вычисленные из уравнения (2) с момента охлаждения системы до $\Delta T_p = 0$ прибавлением раствора инициатора при повторном опыте.

В точке перегиба, в которой механизм реакции изменяется, и исчезают последние капли мономера, весь мономер находится в частицах латекса и при известной глубине превращения (при наших измерениях в пределах 41—43%) можно вычислить концентрацию мономера в частицах латекса [5].

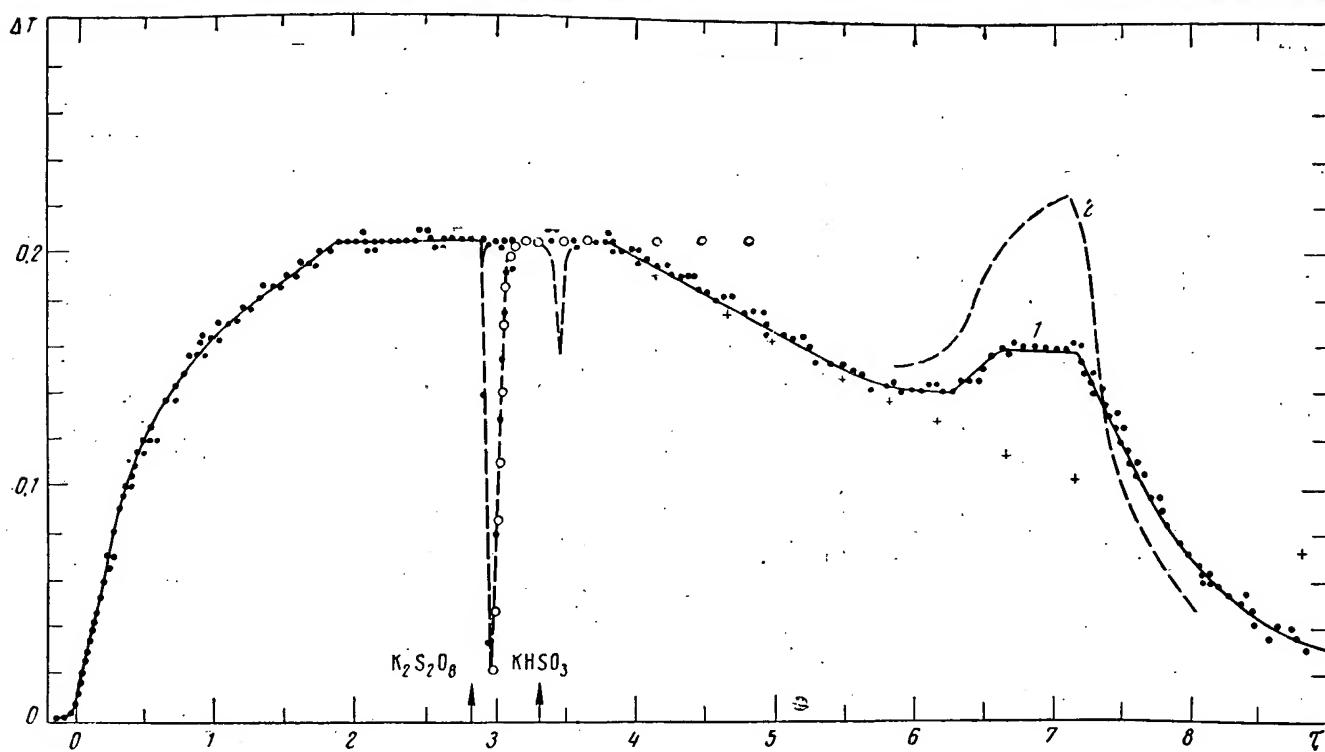


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $\Delta T = f(\tau)$ для эмульсионной полимеризации стирола. Отношение фаз 1 : 3,31 (68 : 225); температура термостата 40° .

1 — состав водной фазы: эмульгатор 5,8 г/л, $K_2S_2O_8$ 1,052 г/л; 2 — прибавлены $K_2S_2O_8$ 2,104 г/л + $KHSO_3$ 0,819 г/л. Вычислено из уравнения (2); вычислено из уравнения (3).

Значения глубин превращения, вычисленных из отношений [4] для $K = 0,118 \text{ ккал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $C = 0,3 \text{ ккал} \cdot \text{град}^{-1}$ хорошо совпадают с результатами опытов.

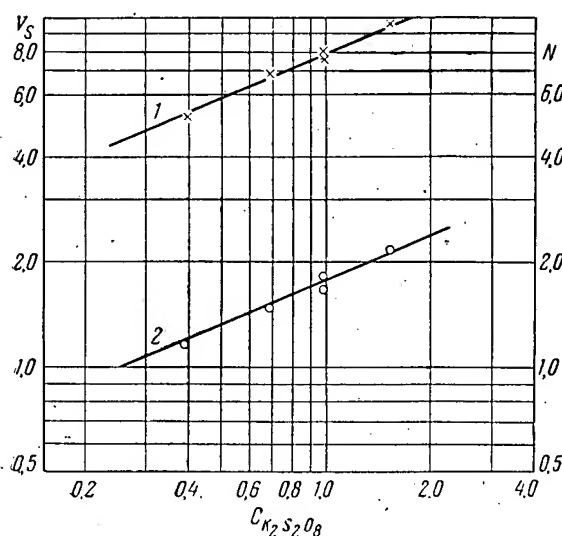


Рис. 2. 1 — зависимость скорости эмульсионной полимеризации стирола v_s от концентрации $K_2S_2O_8$; 2 — зависимость количества частиц латекса N от концентрации $K_2S_2O_8$.
Отношение фаз 1 : 3,31; температура 40° . Концентрация эмульгатора 5,81 г/л в водной фазе

На основании хода кривой зависимости ΔT от времени можно заметить эффект гелеобразования в пределах 65—75 %-ной глубины превращения [6]. Дальнейшим добавлением инициатора во время периода реакции нулевого порядка, когда уже не присутствуют свободные мицеллы эмульгатора и не могут возникать новые частицы, скорость полимеризации повысить нельзя. Однако ускорение реакции в области гелеобразования (представленной на рис. 1 пунктирной кривой 2) может быть вызвано повышением концентрации свободных радикалов в частицах латекса.

Для случая эмульсионной полимеризации мономера стирола, очень мало растворимого в воде, в системе, в которой свободные радикалы образуются в водной фазе и улавливаются частицами полимера, многие авторы доказали хорошее согласие с выводами идеальной кинетики Смита и Эварта [7]. Эта теория и при ограничивающих предположениях, обсуждаемых

Медведевым [8], удовлетворительно описывает данный случай инициирования.

На основе данных, полученных при измерении общей скорости реакции, нами также было установлено согласие с этой теорией. На рис. 2 представлена в системе двойных логарифмических координат зависимость числа частиц от концентрации инициатора при постоянной концентрации эмульгатора. Угловой коэффициент обеих функциональных зависимостей соответствует, по теории, 0,4-й степени концентрации инициатора. Величина частиц была определена методом светорассеяния по значениям дисимметрии.

Вычисленная на основании измеренных значений общих скоростей реакции, числа частиц и концентрации мономера ($5,7 \cdot 10^{-3}$ моль·см⁻³) в частицах латекса кинетическая константа роста цепи стирола при 40° отвечает значению $102 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и находится в хорошем согласии с результатами других авторов [5, 9], полученными из кинетических измерений в эмульсионной системе.

Кинетика эмульсионной полимеризации хлоропрена

Ход отдельных участков кривой зависимости температуры от времени при эмульсионной полимеризации хлоропрена (рис. 3) можно сравнить с таковым при эмульсионной полимеризации стирола. После периода реакции нулевого порядка, судя по значениям, вычисленным из уравнения (3), уже при 37%-ной глубине превращения наступает короткий период реакции первого порядка.

Чтобы определить, изменяется ли скорость полимеризации на одну частицу, в периоде нулевого порядка дополнительно прибавляли инициатор. Как видно из рис. 3, в этом периоде общая скорость реакции не повысилась. Такие результаты противоречат указаниям Мортон и сотрудников [10], которые установили при привитой полимеризации хлоропрена зависимость скорости реакции в одной частице от концентрации инициатора. Однако эти авторы вели опыты с другой полимеризационной системой и расхождение результатов, помимо остальных факторов, может быть вызвано присутствием замедлителей, влияние которых количественно изучил Рышанек [11].

С целью проверки этих данных было исследовано влияние концентрации инициаторов на общую скорость полимеризации и на образование частиц при постоянном количестве использованного эмульгатора. Угловой коэффициент обеих линейных функций, представленных на рис. 4 в логарифмической системе координат, соответствует приблизительно 0,4-й степени концентрации инициатора по теории Смита — Эварта.

Уинтджен и сотрудники [12] изучали влияние концентрации эмульгатора при эмульсионной полимеризации хлоропрена на образование частиц в отсутствие инициатора; опыты вели

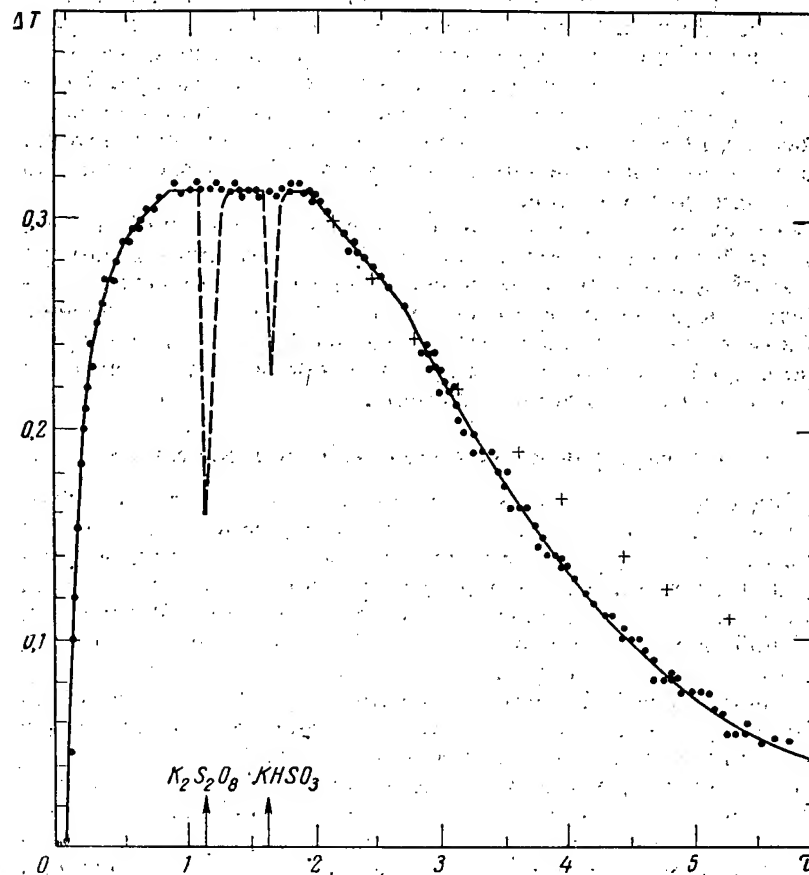


Рис. 3. Экспериментальная зависимость $\Delta T = f(\tau)$ эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Отношение фаз 1 : 3,31 (68 : 225); температура термостата 40° . Состав водной фазы: эмульгатор 5,8 г/л, $K_2S_2O_8$ 0,360 г/л, прибавление $K_2S_2O_8$ 0,360 г/л, $KHSO_3$ 0,445 г/л, вычислено из уравнения (3).

с системой, полимеризующейся под влиянием присутствующих в мономере перекисей. После пересчета данных этих авторов о содержании эмульгатора в системе на концентрацию его в водной фазе можно заметить пропорциональную зависимость между соответствующими логарифмическими величинами

с угловым коэффициентом 0,9. Упомянутая система в большем приближении полимеризуется по механизму, предложенному Медведевым [8] для случая, в котором инициатор растворим в углеводородной фазе.

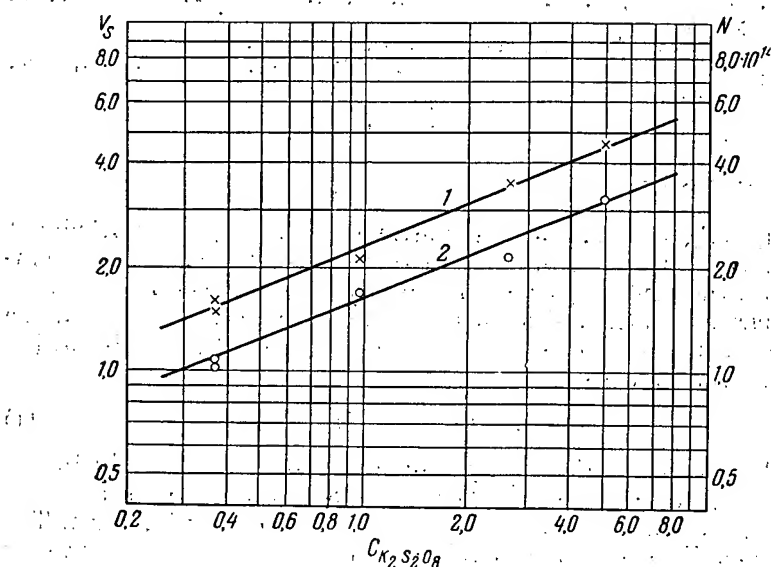


Рис. 4. 1 — зависимость скорости эмульсионной полимеризации хлоропрена от концентрации $K_2S_2O_8$; 2 — зависимость количества частиц латекса от концентрации $K_2S_2O_8$.

Отношение фаз 1: 3,31; температура 40° . Концентрация эмульгатора $5,81$ г/л в водной фазе.

Кинетическая константа роста цепи хлоропрена при 40° , вычисленная на основании наших измерений общих скоростей полимеризации, числа частиц и концентрации мономера в частицах латекса ($7,6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot см $^{-3}$) отвечает значению 220 л \cdot моль $^{-1} \cdot$ сек $^{-1}$.

Л и т е р а т у р а

1. V. Kamenik, M. Hruby, Chem. prumysl., 5, 510, 1955.
2. Н. Д. Козов, О. В. Ривин, Ж. физ. химии, 33, 83, 1959.
3. S. Ekegren, O. Ohn, K. Granath, P. V. Kinell, Acta Chem. scand., 4, 138, 1950.
4. W. I. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., 225A, 330, 1954.
5. E. Bartholom , H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, Z. Elektrochem., 60, 334, 1956.
6. H. Gerrens, Z. Elektrochem., 60, 400, 1956.

7. W. V. Smith, R. B. H. Ewart, J. Chem. Phys., 26, 592, 1948.
8. С. С. Медведев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1957, Сб. 22, 160, 1957.
9. M. Morton, P. P. Salatiello, H. Landfield, J. Polymer Sci., 8, 279, 1952.
10. M. Morton, J. A. Calla, M. W. Altier, J. Piirma, J. Polymer Sci., 19, 547, 1956.
11. A. Rysanek, I. Polymer Sci., 29, 557, 1958.
12. R. Wintgen, L. Jürgen-Locmann, Kolloid. Z., 122, 148, 1951.

Summary

Investigation of the polymerization process was carried out on emulsions placed in water-thermostatted flasks. The temperatures of the central part of the flask and of the thermostat were measured with the aid of thermocouples. The heat balance of the reaction system under investigation is given by the following differential equation:

$$dq/d\tau = Cd(\Delta T)/d\tau + K\Delta T. \quad (1)$$

The quantity of heat dq evolved during the time $d\tau$ in the course of the reaction raises the temperature of the system by $d(\Delta T)$, part of the heat being removed by the cooling bath. The constant K expresses the over-all heat transfer, C is the overall heat capacity of the polymerizing system.

The left side of equation (1) contains the time function of the reaction. We investigated the cases for zero, first and second order reactions and derived the corresponding solution of the basic equation for $\Delta T = f(\tau)$

a) zero order reaction:

$$\Delta T = (\Delta HK_0/K)(1 - e^{-K\tau/C}) + \Delta T_p e^{-K\tau/C} \quad (2)$$

b) first order reaction:

$$\Delta T = [(\Delta HK_1 - M_p)/(K - CK_1)](e^{-K_1\tau} - e^{-K\tau/C}) + \Delta T_p e^{-K\tau/C} \quad (3)$$

c) second order reaction:

$$\begin{aligned} \Delta T = & (\Delta HM_p/C)[e^{-K\tau/C} - 1/(M_p K_{II}\tau + 1)] + \\ & + \Delta T_p e^{-K\tau/C} + (\Delta HK/C^2 K_{II}) e^{-K/CM_p}(M_p K_{II}\tau + 1) \times \\ & \times \underbrace{\{\bar{E}_i[(K/CM_p K_{II})(M_p K_{II}\tau + 1)] - \bar{E}_i(K/CM_p K_{II})\}}_{\bar{E}_i(x)} \quad (4) \end{aligned}$$

K_0 , K_I and K_{II} in equations (2), (3), and (4) are the zero, first and second order rate constants, ΔH , the heat of polymerization, M_p and ΔT_p , the number of moles and the temperature difference at the start of the reaction; the difference

$$\bar{E}_i(x) = \int_{-\infty}^x (e^x/x) dx$$

is the so-called reduced exponential integral, values of which are tabulated.

The constants K and c may be calculated from the experimental curve $\Delta T = f(\tau)$ and from two-three values for the degree of conversion in the course of polymerization. From this any number of values may be obtained for the degrees of conversion with time. For such values we derived the following relation:

$$\log \frac{\Delta p}{\Delta \tau} = i \log M + \log K_i \quad (5)$$

where $\Delta p/\Delta \tau$ is the over-all reaction rate expressed by the increase with time of the amount of polymer. Expression (5) has a convenient linear plot and from the slope and the intercept on the ordinate axis the reaction order i and the rate constant K_i may be determined directly.

The theory was applied to a kinetic study of the emulsion polymerisation of styrene and chloroprene. An aqueous solution of potassium laurate served as emulsifier and potassium persulfate as initiator. The reaction was carried out at 40°C. The method permits accurate determination of the overall polymerization rate and of the monomer concentration in the latex particulates.

In a number of experiments the reaction rates and quantity of latex particles as function of initiator concentration were determined. The results were compared with conclusions following from the Smith-Ewart quantitative theory of emulsion polymerization.

The constants of chain growth of polystyrene and polychloroprene were determined.

Résumé

L'étude de polymérisation s'exécute avec l'émulsion, placée dans un ballon thermostaté par l'eau. On mesure la température au milieu de ballon et du thermostat par un couple thermoelectrique.

L'équilibre thermique du système réactionnaire à étudier est exprimé en forme différentielle par l'équation:

$$\frac{dT}{d\tau} = C \frac{d(\Delta T)}{d\tau} + K\Delta T. \quad (1)$$

La quantité de chaleur dq qui se dégage au de la réaction en temps $d\tau$ augmente la température du système de $d(\Delta T)$; quelque peu de chaleur est évacué par un bain refroidissant. La constante K exprime le total du transfert de chaleur. C désigne une capacité thermique sommaire du système se polymérisant.

La partie gauche de l'équation (1) comporte la fonction de temps de la réaction. Nous avons examiné le cas des ordres: nul, premier et deuxième et élaboré une solution correspondante de l'équation principale pour $\Delta T = f(\tau)$.

a) Réaction de l'ordre nul:

$$\Delta T = \frac{\Delta H K_0}{K} (1 - e^{-\frac{K}{C}\tau}) + \Delta T_p e^{-\frac{K}{C}\tau} \quad (2)$$

b) Réaction du premier ordre:

$$\Delta T = \frac{\Delta H K_1 - M_p}{K - CK_1} (e^{-K_1\tau} - e^{-\frac{K}{C}\tau}) + \Delta T_p e^{-\frac{K}{C}\tau} \quad (3)$$

c) Réaction du deuxième ordre:

$$\begin{aligned} \Delta T = \frac{\Delta H M_p}{C} \left(e^{-\frac{K}{C}\tau} - \frac{1}{M_p K_{II}\tau + 1} \right) + \Delta T_p e^{-\frac{K}{C}\tau} + \\ + \frac{\Delta H K}{C^2 K_{II}} e^{-\frac{K}{CM_p}\tau} (M_p K_{II}\tau + 1) \times \end{aligned}$$

$$\times \underbrace{\left\{ \bar{E}_i \left[\frac{K}{CM_p K_{II}} (M_p K_{II} \tau + 1) \right] - \bar{E}_i \left(\frac{K}{CM_p K_{II}} \right) \right\}}_{\bar{E}_i(x)} \quad (4)$$

où K^0 , K_1 et K_{II} en équation (2), (3) et (4) présentent les vitesses constantes des réactions des ordres: nul, premier et deuxième; H est la chaleur de polymérisation, M_p et ΔT_p désignent une quantité des mols et une différence des températures au début de la réaction. La différence

$$\bar{E}_i(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx$$

désigne «fonction exponentielle intégrale réduite», dont les valeurs sont contenues dans les tableaux.

A partir de la courbe $\Delta T = f(\tau)$ et deux-trois valeurs du degré de transformation, déterminées au cours de polymérisation, on peut calculer les valeurs des constantes K et C et calculer, ainsi, une série arbitraire de valeurs du degré de transformation par rapport au temps. Pour ces valeurs nous avons fait la relation

$$\log \frac{\Delta p}{\Delta \tau} = i \log M + \log K_i \quad (5)$$

où $\Delta p / \Delta \tau$ est la vitesse générale de réaction exprimée par une augmentation de la quantité du polymère selon le temps. La relation (5) a une présentation linéaire commode; à partir du coefficient angulaire et tronçon sur l'axe des ordonnées on peut déterminer directement l'ordre de réaction i et une constante de vitesse de réaction K_i .

Cette théorie a été appliquée pour l'étude de la cinétique de polymérisation en émulsion du styrolène et chloroprène. A titre d'émulsifiant a été utilisée une solution aqueuse de potassium laurique et pour amorcer la polymérisation on a employé persulfate de potassium à 40°C. La méthode permet de mesurer exactement une vitesse totale de polymérisation et de déterminer la concentration de monomère dans les particules du latex.

Durant quelques essais on a mesuré les vitesses de réaction et la quantité des particules du latex suivant la concentration d'initiateur. Les résultats ont été comparés aux déductions de la théorie quantitative Smith — Evarte pour la polymérisation en émulsion.

Des constantes de croissance de chaîne du polystyrolène et celles du polychloroprène ont été déterminées.

25X1

Page Denied

Next 5 Page(s) In Document Denied

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Ю. Л. Спирин, Д. Б. Поляков, А. Р. Гитмахер,
С. С. Медведев*
(СССР)

Интересная особенность полимеризации мономеров в присутствии органических соединений щелочных металлов — зависимость строения полимерной цепи от природы выбранного катализатора и среды.

Было показано, что структура полибутадиена [1] и полиизопрена [2], а также состав ряда сополимеров [1, 3, 4] резко меняются при замене литийалкильных катализаторов более полярными натрийалкилами, а также при переходе от углеводородного растворителя к амину, эфиру и другим соединениям типа Люисовских оснований.

В предыдущей работе [4], на основе анализа данных о зависимости состава ряда сополимеров от условий полимеризации, особенности процессов полимеризации в присутствии литийалкильных катализаторов были объяснены участием литиевой компоненты катализатора, наряду с карбанионной, в актах роста цепи.

В настоящей работе исследовали отдельную и совместную полимеризацию изопрена и стирола с литийэтилом в толуоле и в смеси толуола с триэтиламином с целью дальнейшего выяснения механизма этих процессов.

Кинетику изучали dilatометрическим методом в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. Методика эксперимента описана в предыдущей работе [4]. Состав сополимеров определяли методами инфракрасной спектроскопии, элементарного анализа и рефрактометрии [5].

Раздельная полимеризация

При исследовании раздельной полимеризации изопрена в толуоле при 27° было показано, что скорость полимеризации

пропорциональна концентрации мономера и, при низких концентрациях катализатора, возрастает с ростом его концентрации; начиная с концентрации литийэтила $\sim 0,006$ моль/л. скорость не зависит от концентрации катализатора и даже понижается при возрастании концентрации литийэтила выше значения $0,03$ моль/л (рис. 1).

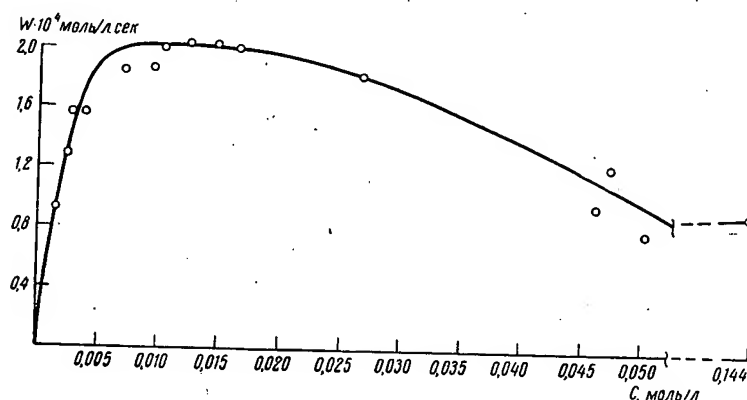


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации изопрена (W) от концентрации литийэтила (C) в толуоле.

(при низких концентрациях литийэтила рабочую концентрацию катализатора уточняли по данным измерения молекулярных весов).

Отсутствие зависимости скорости полимеризации от концентрации катализатора выше определенной его концентрации наблюдалось также Коротковым при полимеризации изопрена [6] и Вельхом [7] при полимеризации стирола с литийбутилом в углеводородной среде.

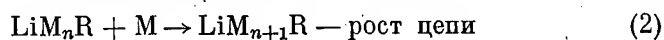
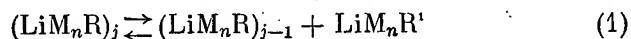
Мы, как и Вельх, объясняем эту особенность полимеризации стирола и изопрена образованием ассоциатов литийполистирола и литийполиизопрена, соответственно, вследствие чего только часть катализатора (неассоциированные молекулы) активна при полимеризации.

Предельная концентрация литийэтила, выше которой не наблюдается возрастания скорости полимеризации с ростом концентрации катализатора, для стирола ($\sim 0,02$ моль/л) выше, чем для изопрена, что, по-видимому, связано с большей степенью ассоциации литийполиизопрена. Молекулярный вес полиизопрена, как и молекулярный вес полистирола, возрастает с глубиной полимеризации, что связано с образованием так называемых «живущих полимеров».

Было показано, что молекулярные веса полиизопрена, рассчитанные по формуле $[\eta] = 5,02 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,667}$, совпадают со

значениями молекулярных весов, полученных из соотношения $M = M/a$, где M — количество полимеризовавшегося мономера; a — количество катализатора в молях; это обозначает, что все молекулы катализатора последовательно принимают участие в реакции роста цепи.

В соответствии с полученными данными, процесс полимеризации изопрена протекает, по-видимому, согласно следующей схеме:



и соответственно скорость полимеризации, в области концентраций катализатора 0,006—0,03 моль/л, $W_p = K[M]$, где $[M]$ — концентрация мономера.

При низких концентрациях катализатора ассоциация молекул литийполиизопрена понижена, в связи с чем скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации катализатора.

В области концентраций катализатора $\sim 0,006\text{—}0,03$ моль/л концентрация неассоциированных молекул мало меняется, а с дальнейшим ростом концентрации катализатора — понижается (рис. 1), что вероятно связано с образованием в этих условиях более сложных ассоциатов. Из сопоставления данных по раздельной полимеризации стирола и изопрена в толуоле, при низкой концентрации литийэтила ($\sim 0,003$ моль/л) следует, что скорость полимеризации изопрена \sim в 4 раза меньше скорости полимеризации стирола (рис. 2).

В области более высоких концентраций литийэтила ($\sim 0,006\text{—}0,03$ моль/л), в связи с ассоциацией литийполиизопрена различие в скоростях полимеризации стирола и изопрена увеличивается.

При исследовании полимеризации изопрена в присутствии триэтиламина было показано, что при концентрации литийэтила $\sim 0,01$ моль/л скорость полимеризации изопрена возрастает с ростом концентрации амина до соотношения амин/LiR, равного 160. Дальнейшие добавки амина почти не влияли на скорость полимеризации.

Как видно из рис. 3, предельная концентрация амина, выше которой не наблюдается возрастания скорости, для изопрена значительно больше, чем для стирола.

Это различие в кинетике полимеризации изопрена и стирола возможно связано с тем, что для полной диссоциации

¹ Предполагается, что в этой системе имеются различные ассоциаты, реагирующие по уравнению (1).

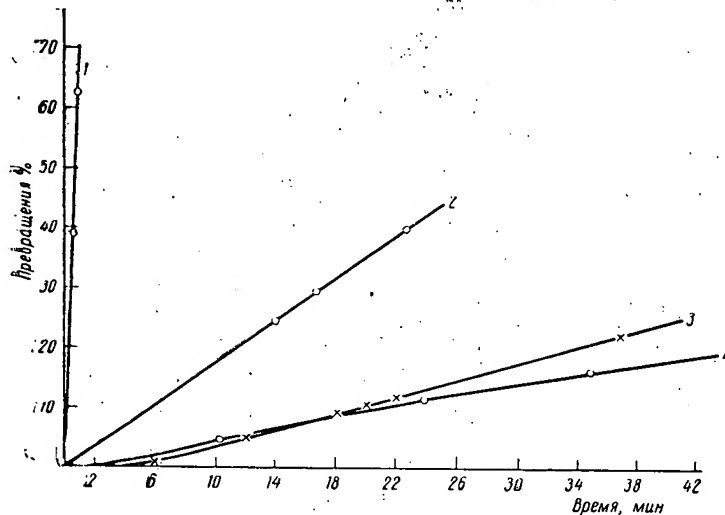


Рис. 2. Зависимость процента превращения от среды при 27°. Концентрация литийэтила 0,003 моль/л, концентрация мономера 1 моль/л.

1 — стирол в смеси толуола с триэтиламинном (кривая рассчитана из данных табл. 1); 2 — стирол в толуоле; 3 — изопрен в толуоле; 4 — изопрен в смеси толуола с амином.

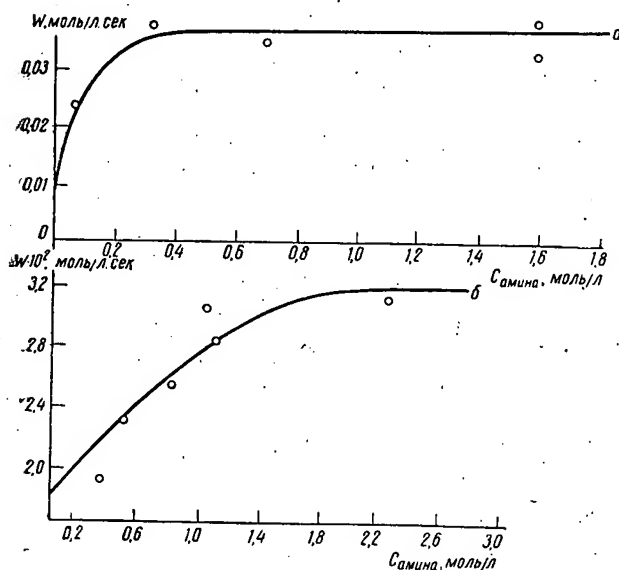


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации амина:

а — для стирола, при концентрации мономера 1 моль/л, концентрации литийэтила 0,008 моль/л, при —31°; б — для изопрена, при концентрации мономера 1 моль/л, концентрации литийэтила 0,011 моль/л, при —27°.

Таблица 1

Энергии активации и константы скоростей реакций роста цепи стирола и изопрена с катализатором литийэтилом

Мономер	Растворитель	E , ккал/моль	A , л/моль·сек	K , при 30°, л/моль·сек
Стирол (концентрация катализатора 0,008 моль/л)	Толуол	16	$5 \cdot 10^{10}$	0,13
Стирол (концентрация катализатора 0,03 моль/л)	»	$Q + E = 19,7^1$		
Стирол	Толуол + амин	13,6	$6,2 \cdot 10^{10}$	8,5
Изопрен (концентрация катализатора 0,0001 моль/л)	Толуол	14,3	10^{10}	0,5
Изопрен	Толуол + амин	9,2	10^5	0,03
Изопрен (концентрация катализатора 0,015 моль/л)	Толуол	$Q + E = 19,2^1$	—	—

¹ Значения $Q + E = 19,7$ и $19,2$ ккал/моль, полученные для стирола и изопрена, соответственно, в области высоких концентраций катализатора (0,015 и 0,03 моль/л), представляют собой сумму энергии активации роста и теплового эффекта ассоциации. Вычитая из $Q + E$ для изопрена величину энергии активации $E = 14,3$ ккал/моль, получаем, что тепловой эффект ассоциации литийполиизопрена $Q \cong 5$ ккал/моль. Было показано, что в области концентраций катализатора 0,015—0,008 моль/л значение $Q + E$ для изопрена не зависело от концентрации катализатора. Аналогичным образом оценивается тепловой эффект ассоциации литийполистирола.

неактивных при полимеризации ассоциатов литийполиизопрена требуется большое количество амина.

Было установлено, что скорость полимеризации изопрена и стирола в присутствии избытка триэтиламина в широком интервале концентраций пропорциональна концентрации катализатора и мономера. В этих условиях также наблюдалось образование «живущих полимеров» литийполистирола и литийполиизопрена.

При исследовании температурной зависимости были определены энергии активации (E) и предэкспоненты (A) констант скоростей (K) реакций роста цепи (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, при замене толуола смесью

толуола с амином, в связи с возрастанием карбанионного характера компоненты R в LiR, скорость полимеризации стирола возрастает (рис. 2). При этом константа скорости роста цепи для стирола возрастает \sim в 65 раз.

Скорость полимеризации изопрена при введении амина мало меняется (рис. 2), а константа скорости роста цепи изопрена при введении амина понижается (табл. 1).

Совместная полимеризация

Данные о кинетике совместной полимеризации стирола с изопреном в толуоле и в смеси толуола с амином приведены на рис. 4.

Возрастание скорости при совместной полимеризации стирола с изопреном (рис. 4), наблюдаемое особенно резко в области относительно высоких концентраций стирола, по мере расходования изопрена (концентрация катализатора 0,008 моль/л), обусловлено возрастанием числа активных центров вследствие меньшей ассоциации литийполистирола по сравнению с литийизопреном.

Состав сополимеров изопрена со стиролом приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав сополимеров изопрена со стиролом. 1. В толуоле, при 27°. 2. В смеси толуола с амином, при 27°

Содержание изопрена в мол. %			
в исходной смеси	в сополимере	исходной смеси	в сополимере
51	89	79	81
34,2	80	67	70
23,3	64,4	50	52
16,06	59,2	33,4	40

На основании данных о составе сополимеров были рассчитаны нижеприведенные значения констант сополимеризации этих систем.

I — в толуоле r_1 (изопрен) = 9,5, r_2 (стирол) = 0,25,

II—в смеси толуола с амином r_3 (изопрен) = 1,0, r_4 (стирол) = 0,8

Как следует из приведенных данных, реакционная способность изопрена при полимеризации в углеводородной среде ~ в 9,5 раз выше реакционной способности стирола. В присутствии триэтиламина, в согласии с данными Келли и Тобольского [3], наблюдается резкое изменение соотношения активностей.

Как указывалось в нашей предыдущей работе [4], наблюдаемая зависимость относительной реакционной способности от характера среды обусловлена, по-видимому, различным механизмом реакции роста цепи в присутствии и в отсутствие амина.

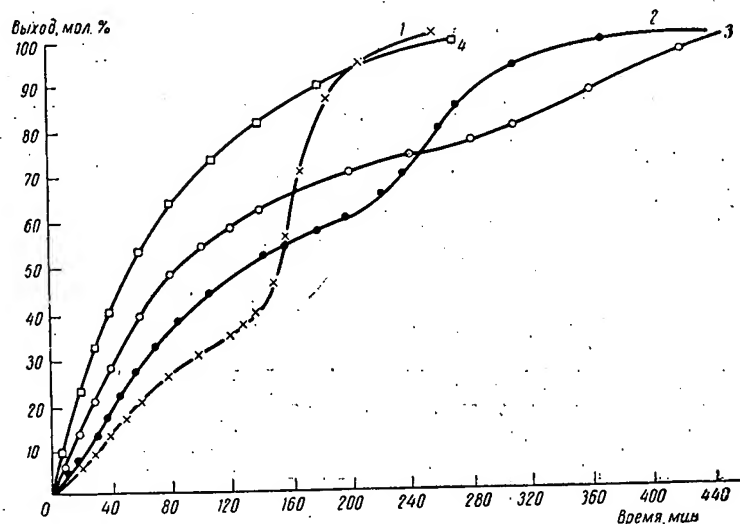


Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации изопрена со стиролом от соотношения компонентов при концентрации катализатора 0,008 моль/л, в толуоле (опыты 1—3), и в смеси из 60% толуола и 40% амина при концентрации катализатора 0,003 моль/л (опыт 4).

№ опыта	Молярное отношение изопрена к стиролу	Суммарная концентрация мономеров, моль/л
1	1 : 2	2,25
2	1 : 1	1,8
3	2 : 1	2,0
4	1 : 1	2,6

В опытах 1, 2, 3 в области перегиба кривых наблюдалось появление окраски, соответствующей карбаниону полистирола.

При полимеризации литийалкилами в углеводородной среде реакция роста цепи определяется не только электронодонорными свойствами группы M_nR активного центра LiM_nR , но и электроноакцепторными свойствами его литиевой компоненты.

В присутствии амина, вследствие образования комплексов амина с литиевой компонентой катализатора, взаимодействие мономера с ней ослаблено и рост цепи определяется в значительной степени взаимодействием мономера с карбанионной компонентой катализатора. При этом влияние электроноакцепторных свойств мономера на его относительную реакционную способность возрастает.

В соответствии с этим содержание мономера, обладающего большей электронной плотностью, у двойной связи при полимеризации литийалкилом в углеводородной среде выше, чем в тех же растворителях в присутствии амина, эфира или при проведении полимеризации в присутствии натрийорганических соединений.

Необходимо отметить, что при полимеризации в присутствии литийалкилов в углеводородной среде, особенно высокой реакционной способностью обладают мономеры диенового ряда. Так, например, при сополимеризации изопрена со стиролом и α -метилстирола со стиролом, при замене толуолом смеси толуола с амином, содержание изопрена и α -метилстирола в сополимере возрастает, при чем относительная доля изопрена в сополимере возрастает значительно более резко, чем относительная доля α -метилстирола [4].

Эта высокая реакционная способность диеновых молекул в присутствии LiR обусловлена, по-видимому, тем, что в актах роста цепи этих мономеров участвуют две сопряженные двойные связи, из которых одна (в изопрене — связь 1,2) взаимодействует с литиевой, а вторая — с карбанионной компонентой катализатора.

При этом облако сопряженных π -электронов смещается в сторону литиевой компоненты, что увеличивает способность второй двойной связи взаимодействовать с карбанионной компонентой катализатора.

Наблюдаемая в углеводородной среде высокая относительная реакционная способность изопрена по сравнению со стиролом, а также понижение константы скорости роста цепи при полимеризации изопрена при введении в толуол амина также обусловлены, по-видимому, вышеуказанными особенностями полимеризации диеновых мономеров в углеводородной среде.

Таким образом, в работе изучены закономерности раздельной и совместной полимеризации стирола и изопрена в присутствии литийэтила в углеводородной среде и в смеси толуола

с амином и предложен механизм, объясняющий особенности полимеризации диеновых и винильных мономеров в присутствии литийорганических соединений.

Литература

1. А. А. Коротков, Симпозиум по макромолекулярной химии. Прага, 1957.
2. H. Morita, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5853, 1957.
3. D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1957, 1959.
4. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., 1, 1259, 1959.
5. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, W. J. Wenisch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1345, 1959.
6. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
7. F. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1527, 1948.

Summary

A study has been made of the effect of the nature of the alkaline metal and of the medium on the rate of polymerization and on the structure of the polymer chain. The rate of polymerization of styrene and isoprene with an ethyllithium catalyst in hydrocarbon medium has been shown to increase on adding the polar compounds, triethylamine, ether, and tetrahydrofuran, to the solvent. The high rates of polymerization of styrene in the presence of triethylamine are due to a lowering of the activation energy. The limiting concentration of triethylamine above which increase in the polymerization rate in the presence of ethyllithium is no longer observed is considerably higher in the case of isoprene than styrene. This is in agreement with the data on the kinetics of ethyllithium-catalyzed polymerization of styrene and isoprene in hydrocarbon medium, according to which the limiting concentration of ethyllithium above which dependence of the polymerization rate on the catalyst concentration is no longer observed is considerably lower for isoprene than for styrene.

The difference in polymerization kinetics of isoprene and styrene is explained by the fact that more amine is required to dissociate polymerization-inactive polyisoprene-lithium associates.

By the joint polymerization method it has been shown, in harmony with published data, that the mechanism of chain growth

in the presence of ethyllithium changes on passing over from a hydrocarbon to a polar solvent and also on changing alkyllithium for organosodium compounds.

The specific features of alkyllithium catalysts in hydrocarbon medium are interpreted as due to the participation of the lithium component of the catalyst besides the carbanion in the chain growth.

The different natures of the carbanion components in the polymerization of styrene with organolithium and organosodium compounds is confirmed by data on the electron absorption spectra of these systems.

Résumé

Dans le travail a été étudiée l'influence de la nature de métal alcalin et de milieu sur la vitesse de polymérisation et la structure de chaîne polymérique.

Il a été montré, que la vitesse de polymérisation de styrolène et isoprène en présence de lithium — éthyle comme catalyseur et dans un milieu des hydrocarbures s'accroît au fur et à mesure d'insertion en solvant des composés polaires: de triéthylamine, d'éther, de tétrahydrofurane.

On a établi que les grandes vitesses de polymérisation du styrolène en présence de triéthylamine dans le milieu hydrocarburé étaient causées par affaiblissement d'énergie d'activation.

La concentration finale de triéthylamine, au-dessus de laquelle on n'observe pas l'accroissement de vitesse de polymérisation en présence de lithium — éthyle est sensiblement plus grande pour l'isoprène qu'elle n'est pour le styrolène.

Ce résultat conforme aux données sur la cinétique de polymérisation de styrolène et isoprène dans le milieu hydrocarburé en présence de lithium — éthyle. Selon ces données la concentration limite de lithium — éthyle, au-dessus de laquelle on n'observe pas la dépendance de vitesse de polymérisation de la concentration de catalyseur, est sensiblement plus basse pour l'isoprène que pour le styrolène.

La diversité dans la cinétique de polymérisation d'isoprène et de styrolène est expliquée par ce fait que pour la dissociation des complexes de polyisoprène avec le lithium qui ne sont pas actives au cours de polymérisation, une plus grande quantité d'amine est nécessaire.

En concordance avec les données de littérature par la méthode de polymérisation mixte il a été montré que le mécanisme de la

réaction de croissance de chaîne en présence de lithium — éthyle change pendant le remplacement du milieu hydrocarburé aux solvants polaires ainsi que pendant la substitution des composés soude — organiques aux composés de lithium — alcoyles.

Les particularités spécifiques des catalyseurs de lithium — alcoyles au milieu hydro-carburé sont expliquées par la participation de la composante de lithium du catalyseur ainsi que de la composante carbanionique à la croissance de chaîne.

La différente nature de la composante carbanionique au cours de polymérisation de styrolène en présence des composés de lithium et de soude — organique a été confirmée par les données des spectres électroniques d'absorption de ces systèmes.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 12 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА БУТИЛЛИТИЕМ

А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер,
В. Н. Красулина
(СССР)

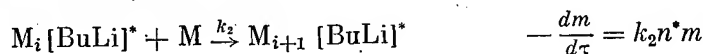
В сообщении на Пражском симпозиуме по высокомолекулярным соединениям в 1957 г. нами были высказаны соображения о механизме полимеризации виниловых соединений щелочными катализаторами. В настоящем сообщении, на примере кинетики полимеризации метилметакрилата бутиллитием, развивается высказанная ранее точка зрения.

Взаимодействие бутиллития с метилметакрилатом в положении 1,4 или 3,4 должно приводить к образованию неактивных в реакции полимеризации продуктов, а в положении 1,2 к образованию активных центров. Естественно допустить, что возникающие активные центры могут «гибнуть», также реагируя с мономером в положении 1,4 или 3,4. Поэтому течение реакции полимеризации можно описать следующими элементарными реакциями:

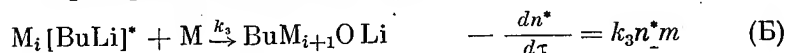
1. Зарождение центров полимеризации:



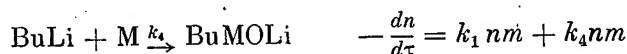
2. Рост полимерных цепей:



3. Обрыв роста полимерных цепей:



4. Взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к образованию неактивных молекул:



где m , n , и n^* — концентрации мономера, катализатора и центров полимеризации (г-моли/л). Система не имеет квази-стационарного состояния. Если ввести новую переменную:

$$\varphi = \int_0^{\tau} m d\tau$$

то решение системы имеет вид:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{k_1 k_2 n_0}{(k_4 - k_3 + k_1) m_0} \left\{ \frac{1}{k_3} (1 - e^{-k_3 \varphi}) - \frac{1}{k_1 + k_4} [1 - e^{-(k_1 + k_4) \varphi}] \right\}$$

В начальный период реакции, когда $k_3 \varphi \ll 0,5$ и $(k_1 + k_4) \varphi \ll 0,5$ и экспоненты могут быть заменены первыми тремя членами разложения их в ряд, тогда

$$\tau = (2k_1 k_2)^{-1/2} (n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}}$$

При полимеризации метилметакрилата бутиллитием в толуоле при -50° при продолжительности реакции не выше 15—18 мин., когда соблюдалось указанное условие экспериментальные точки легли с достаточной точностью вокруг прямой (см. рис. 1)

в координатах $\tau - (n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}}$. В этих же условиях

среднечисленная степень полимеризации \bar{P} связана с кинетическими константами, концентрацией реагентов и глубиной полимеризации следующим уравнением:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{M_0}{\bar{M}} \left(2 \frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{n_0}{x m_0} \right)^{1/2} - \frac{k_4 + k_1}{k_2},$$

где \bar{M} — средний молекулярный вес полимера и M_0 — молекулярный вес мономера.

Экспериментальные точки (рис. 2) легли вокруг прямой только, при глубине полимеризации не выше 50% и продолжительности реакции, равной 10—12 мин. Найдены следующие величины констант: $k_1 = 0,0067$, $k_2 = 800$ и $k_4 = 0,051$. Воспользовавшись полным уравнением кинетики на основании сведений об одной из точек при большой глубине полимеризации можно вычислить значения k_3 . Оказалось, что k_3 является коэффициентом, величина которого зависит от начальной концентрации мономера и катализатора (см. рис. 3). Следовательно, реакция обрыва роста полимерных цепей является более сложной,

чем допускалось первоначально при выводе кинетического уравнения.

Кинетические кривые, построенные с применением полученных значений кинетических констант, вполне удовлетворительно описывают процесс (см. рис. 4 и 5). Наблюдающийся сравнительно большой разброс точек является неизбежным при принятом методе изучения кинетики реакции по весу образующегося полимера в реакционной ампуле, используемой для нахождения каждой экспериментальной точки.

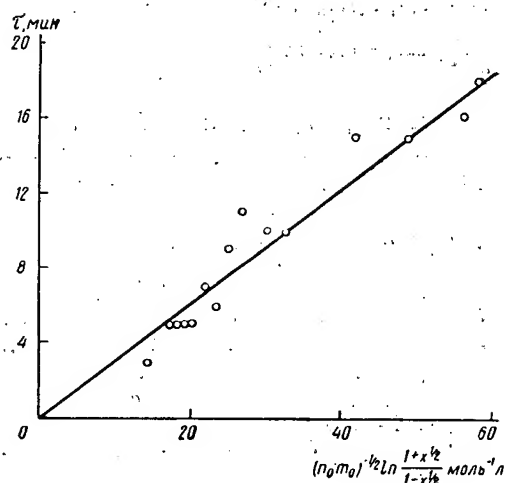


Рис. 1. Зависимость продолжительности полимеризации τ от $(n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1+x^{1/2}}{1-x^{1/2}}$.
Прямая для $(2k_1 k_2)^{1/2} = 3,27$.

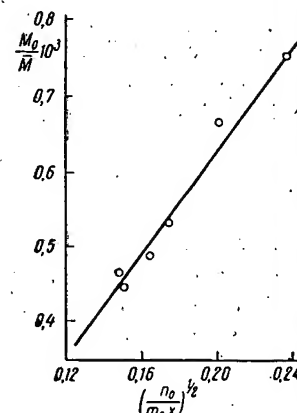


Рис. 2. Зависимость (M_0/M) от $(\frac{n_0}{m_0 x})^{1/2}$. Прямая для $(2k_1 k_2)^{1/2} = 4,08 \cdot 10^{-3}$ и $\frac{k_1 + k_4}{k_2} = 0,725 \cdot 10^{-4}$.

При длительном (несколько часов) выдерживании при -50° реакционной смеси, после практически полного завершения реакции полимеризации происходит примерно удвоение молекулярного веса полимера. Сделанное наблюдение позволило допустить, что некоторые активные полимерные цепи реагируют с другими карбоксильными группами с образованием молекул удвоенного молекулярного веса. Очевидно, часть полимерных цепей, пропорциональная образовавшемуся полимеру, не может участвовать в такой реакции вследствие высокой вязкости реакционной среды и малой скорости диффузии. Поэтому

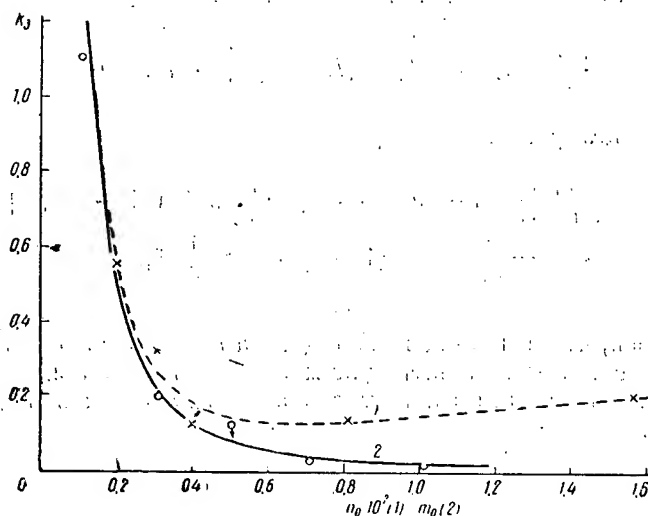


Рис. 3. Зависимость величины коэффициента k_3 от n_0 (кривая 1) и m_0 (кривая 2). Кривые для $k_3 = 12n_0 + 2,14 \cdot n_0^{-2}$ и $k_3 = 0,02m_0$

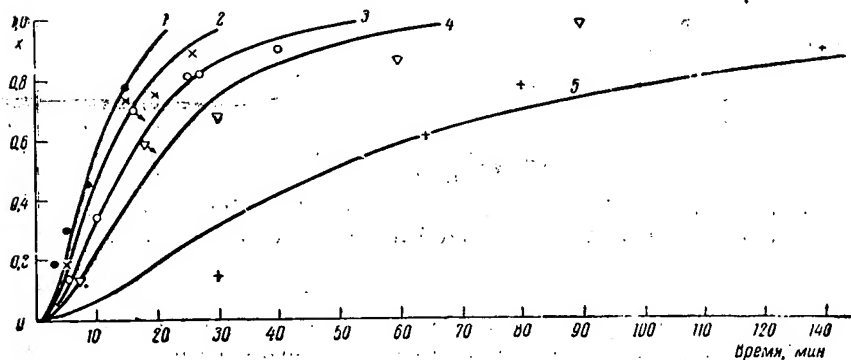


Рис. 4. Кинетические кривые для опытов с $n_0 = 0,004$ моль/л; $m_0 = 1,01$ [1 (●)], 0,71 [2 (×)], 0,5 [3 (○)], 0,31 [4 (▽)], 0,11 [5 (+)] моль/л

изменение концентрации полимерных цепей в системе (L) можно описать следующим уравнением

$$\frac{dL}{d\tau} = k_1 n m - k_5 n^* \{L - \alpha (m_0 - m) L\} \bar{P} \quad (\text{Б})$$

решение которого имеет вид:

$$L = \frac{k_1 n_0}{(1 + k_4)} [1 - e^{-(k_1 + k_4) \varphi}] + \frac{k_5}{k_2} m_0 [\ln(1 - x) + x] - \frac{\alpha}{k_2} m_0^2 [\ln(1 - x) + x + \frac{1}{2} x^2].$$

Оказалось, что величина коэффициента k_5 и α зависит от величины начальных концентраций мономера и катализатора (см. рис. 6), причем эта зависимость аналогична таковой для k_3 , m_0 и n_0 .

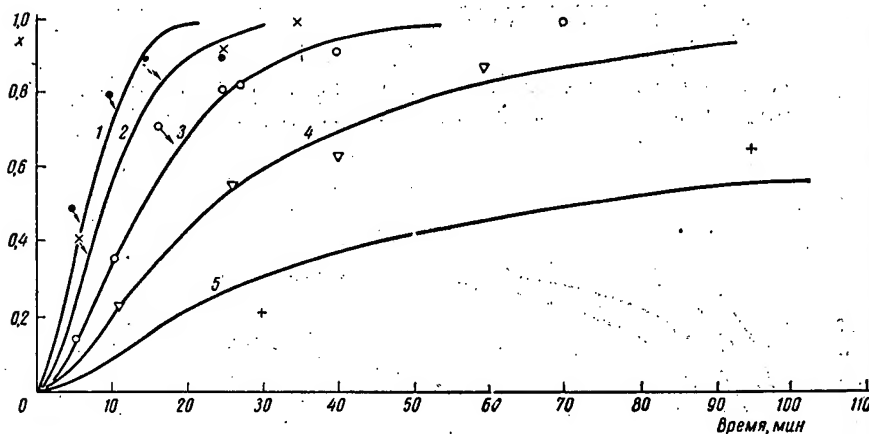


Рис. 5. Кинетические кривые для опытов с $m_0 = 0,5 \text{ мол в/л}$; $n_0 = 0,0156$:
[1(●)], 0,0081 [2 (x)], 0,004 [3(○)], 0,003 [4 (▼)], 0,002 [5(+)]

Кривые зависимости среднего молекулярного веса от глубины полимеризации при разных значениях m_0 и n_0 построенные с использованием найденных значений k_5 и α , вполне удовлетворительно описывают процесс (см. рис. 7 и 8).

Если воспользоваться найденными величинами коэффициентов k_3 , k_5 и α для вычисления относительной скорости дезактивации центров полимеризации при 50%-ном превращении мономера, то получаются результаты (см. таблицу), позволяю-

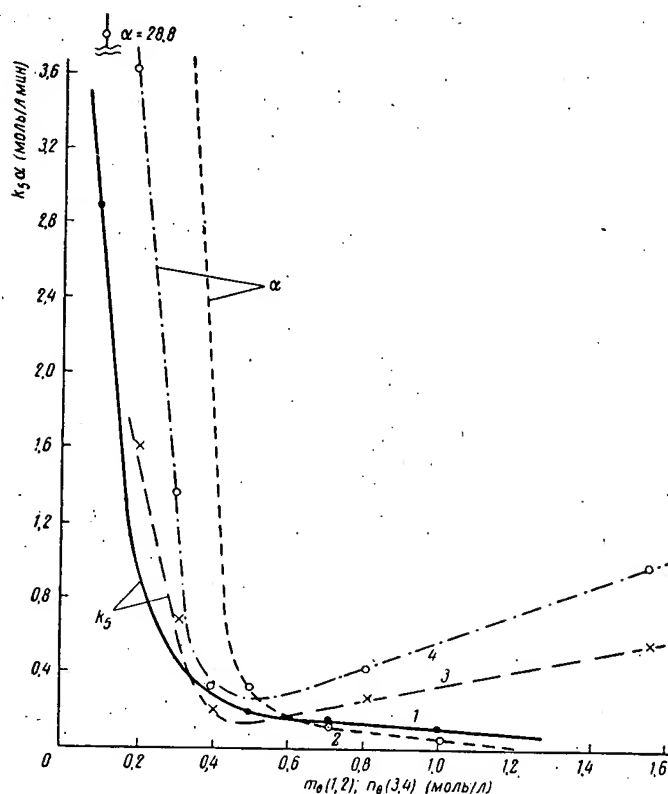


Рис. 6. Зависимость величины коэффициентов k_5 и α от m_0 и n_0 , 1, 2 — при $n_0 = 0,004$; 3 и 4 — при $m_0 = 0,5$ моль/л.

щие утверждать, что при полимеризации метилметакрилата основное количество активных центров дезактивируется на полимерных цепях.

Относительная скорость дезактивации активных центров, вычисленная на основании уравнений А и Б (в долях n^* в 1 мин.)

m_0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,11
n_0	0,0020	0,00305	0,0040	0,0081	0,0156	0,004
$-\frac{dn^*}{d\tau} = f(k_5)$	0,14	0,80	0,030	0,039	0,050	0,061
$-\frac{dn^*}{d\tau} = F(k_5, \alpha)$	0,18	0,82	0,028	0,035	0,073	0,069

Для интервала температур от -80° до -50° найдены следующие величины кажущихся энергий активации (приближенные значения) элементарных реакций: зарождения активных центров $5,5$ ккал/моль, роста полимерных цепей $10,0$ ккал/моль и взаимодействия бутиллития по карбоксильным группам $5,6$ ккал/моль.

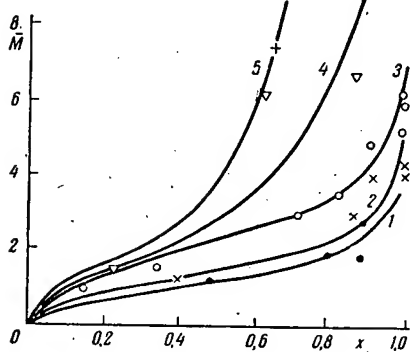


Рис. 7. Зависимость среднего молекулярного веса полимера от глубины полимеризации при $m_0 = 0,5$ (n_0 — см. рис. 5).

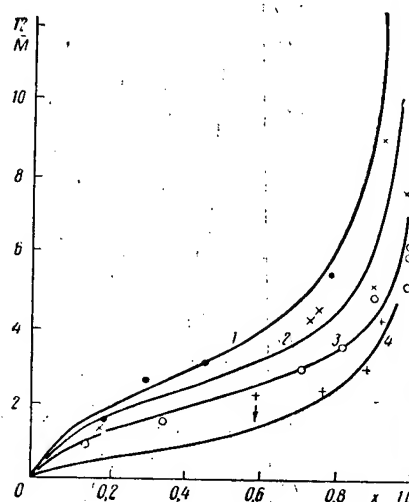


Рис. 8. Зависимость среднего молекулярного веса полимера от глубины полимеризации при $n_0 = 0,004$; $m_0 = 1,01$ [1], 0,71 (2), 0,5 (3), 0,1 (4) моль/л

На основании приведенного кинетического анализа и полученного экспериментального материала можно следующим образом представить протекание реакции полимеризации метилметакрилата бутиллитием в толуоле при низких температурах, т. е. в условиях образования изотактического полимера.

Катализатор (бутиллитий) реагирует с метилметакрилатом главным образом с образованием неактивных соединений (рис. 9, кривая 1) и только его небольшая часть (около 10% при концентрации мономера $0,5$ моль/л и катализатора $0,004$ моль/л) дает активные центры полимеризации (рис. 9, кривая 2). Деактивация активных центров происходит главным образом при взаимодействии с полимерными молекулами, что приводит к снижению концентрации последних в системе, особенно к концу процесса (рис. 9, кривая 3). В области относительно высоких концентраций катализатора ($0,004$ до $0,0156$ моль/л при $m_0 = 0,5$ моль/л) к концу процесса сохра-

няется свыше 40% от максимального содержания активных центров в системе (см. рис. 10), поэтому в этих случаях можно наблюдать существование «живых полимеров».

Существенно следующее обстоятельство. Кажущаяся величина энергии активации реакции зарождения активных центров, а также реакции бутилирования с мономером по карбоксильным группам, очень мала (около 5,5 вместо ожидаемой 12—15 ккал/моль) при малой величине констант скорости. Поэтому

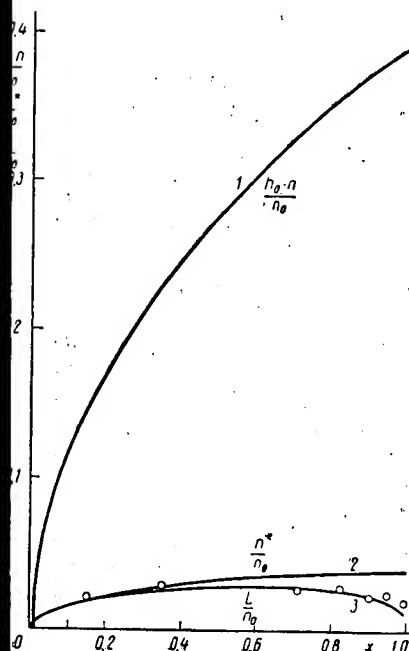


Рис. 9. Зависимость глубины реакции бутилирования (кривая 1), концентрации активных центров при отсутствии реакций обрыва (кривая 2) и концентрации полимерных молекул (кривая 3) от глубины полимеризации, при $m_0 = 0,5$ и $n_0 = 0,004$ моль/л; концентрация выражена в долях от n_0 .

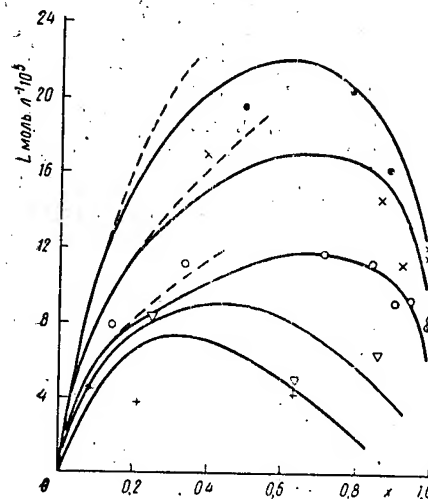
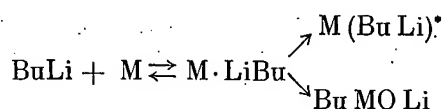


Рис. 10. Зависимость концентрации полимерных молекул от глубины полимеризации при $m_0 = 0,5$ моль/л; n_0 — см. рис. 5.

значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для первой реакции — $1,7 \cdot 10^3$, а для второй — около $1,3 \cdot 10^4$, т. е. в 10^8 — 10^9 раз меньше ожидаемой. Отступление от ожидаемых закономерностей можно объяснить только одной причиной: найденные величины относятся не к бимолекулярным реакциям, а к сумме двух последовательных реакций, из которых одна является общей и равновесной.

Очевидно, взаимодействие бутиллития с метилметакрилатом включает две последовательные реакции:



Первой стадией реакции является образование достаточно прочного комплексного соединения, типа эфиратов литийорганических соединений.

При таком представлении о механизме протекания первичных реакций выведенные ранее кинетические уравнения остаются справедливыми, только в значения констант k_1 и k_4 входит в качестве сомножителя константа равновесия первой стадии реакций, т. е. $k_1 = Kk'_1$ и $k_4 = Kk'_4$. Если допустить, что центрами полимеризации являются металлоорганические соединения, строение которых можно изобразить той или иной структурной формулой, то механизм реакции роста цепей и скорость реакции должны быть близкими к таковой для случая присоединения метилметакрилата к бутиллитию. Но реакция роста цепей характеризуется относительно невысокой энергией активации (10 ккал/моль) и большим значением предэкспоненциального множителя, равным $0,54 \cdot 10^{13}$. Это дает основание утверждать, что активным центром являются не металлоорганические соединения, а иные, отличные по своей природе и реакционной способности. Активацию мономерных молекул металлоорганическим соединением нужно представлять себе подобной активации на твердых катализаторах с двумя центрами. Ориентация присоединения молекул метилметакрилата в изотактическое положение может быть результатом поляризующего действия активных центров, которое может распространяться не только на близлежащие мономерные молекулы, но и на находящиеся более далеко.

Возможно и другое представление. Можно допустить, что часть каждой полимерной цепи, прилежащая к активному центру, является своеобразной «каталитической поверхностью», на которой молекулы метилметакрилата, будучи ориентированы определенным образом, «стекают» по цепи к активному центру. И в том и в другом случае должно наблюдаться заметное повышение эффективности соударений реагирующих молекул и снижение энергии активации реакции роста цепей.

Summary

Polymers of rather high molecular weight are formed in the butyllithium-catalyzed polymerization of methylmethacrylate in toluene at -40° . If it be assumed that one molecule of butyllithium is consumed for each polymer molecule than an approximate calculation shows that about 2% of the initial catalyst participates in the reaction, the major part of the catalyst being decomposed by interaction with the carbonyl groups of the monomer or of the resultant polymer.

Over the monomer and catalyst concentration ranges 0.3 to 1.0 and 0.004 to 0.016 g. mole/l respectively and for a reaction time up to 10–15 minutes at -50° the rate of polymerization is described by the equation:

$$\ln \frac{1+x^{1/2}}{1-x^{1/2}} = (2k_1 k_2 n_0 m_0)^{1/2} t$$

and the mean weight of the polymer by the equation:

$$M = M_0 \frac{k_3 (xM_0)^{1/2}}{(2k_1 k_2 n_0)^{1/2} - k_4 (xM_0)^{1/2}}$$

where x is the degree of polymerization k_1 , k_2 and k_4 the rate constants for the elementary reactions of active center formation, of propagation and of the interaction of butyllithium with the carbonyl group of the monomer, respectively; n_0 and m_0 are the initial monomer and catalyst concentrations, t -time and M_0 -the molecular weight of the monomer.

The polymerization proceeds at considerably lower rates with lower initial monomer (0.1 g. mole/l) and catalyst (0.003 and 0.002 g. mole/l) concentrations than is predicted by the derived kinetic equation.

The existence of a very large difference (more than 10^5 times) between the rate constants for the elementary reactions of the formation and growth of active centers and the considerable difference (twofold) between the activation energies completely obviates the possibility of the reaction taking place by consecutive formation of organometallic compounds of ever increasing molecular weight. The nature of the elementary act of active center formation by interaction between methyl methacrylate and butyllithium molecules should be different in principle from that between methylmethacrylate and the active centers with the formation of polymer chains.

On the basis of the experimental data the following assumption may be made as to the mechanism of the polymerization

Reaction, taking into account the fact that the frequency factor of the Arrhenius equation for the second reaction is several orders higher than for the first.

The active centers of polymerization formed from butyllithium and methylmethacrylate molecules are transition states of an ion-dipole character with high reactivities. It is possible that the polarizing action of a center extends not only over its near neighbor molecules but further on. It is this which distinguishes the active center from the ordinary organolithium compounds. Such activity in the presence of free monomer at a concentration not less than a certain critical one (similar to crystal growth from saturated solutions) may be maintained for a considerable time. At low concentrations or in the absence of a monomer the active centers should either isomerize to stable organometallic compounds, capable of again becoming an active center of polymerization, or react by its carbonyl group with the monomer and polymer with the formation of alcoholates, i. e. inactive compounds.

The interaction of active centers or isomerization products with polymer chains is confirmed by increase in molecular weight often to twice the original, during standing of the reaction solutions, at which over 80—90% of the monomer has been consumed.

Résumé

Par suite de polymérisation du méthylméthacrylate en solution de toluène par le butyl-lithium à température inférieure à 40° se forment les polymères à poids moléculaire suffisamment haut. Si admette que pour former chaque molécule polymérique on dépense une molécule de butyl-lithium il résulte sur la base de calcul approximatif, qu'à la réaction de polymérisation participe 2% environ du catalyseur initial, quant à sa partie principale elle se détruit par suite de l'interaction avec les groupes carbonyliques du monomère ou du polymère obtenu.

Dans l'intervalle des concentrations du monomère de 0,3 à 1,0 et du catalyseur de 0,004 à 0,016 g. mol/l et pour la durée de réaction vers 10—15 min. à 50 sec. la cinétique de réaction de polymérisation est décrite par l'équation:

$$\ln \frac{1+x^{1/2}}{1-x^{1/2}} = (2k_1k_2 n_0 m_0)^{1/2} t$$

et le poids moléculaire moyen du polymère obtenu:

$$\bar{M} = M_0 \frac{k_2 (xM_0)^{1/2}}{(2k_1k_2n_0)^{1/2} - K_4 (xM_0)^{1/2}}$$

où x est la profondeur de polymérisation; k_1 , k_2 et k_4 sont les vitesses des réactions élémentaires (respectivement) de la naissance des centres actifs, de leur croissance et interaction de butyl-lithium avec le groupe carbonyle de monomère; n_0 et m_0 sont les concentrations initiales, de catalyseur et de monomère, t est le temps et M_0 est le poids moléculaire du monomère.

Pour des concentrations initiales du monomère plus faibles (0,1 g mol/l) et du catalyseur (0,003 et 0,002 g mol/l) la réaction de polymérisation s'effectue considérablement plus lentement qu'il résulte de l'équation cinétique déduite.

L'existence d'une très grande différence (plus de 10^5 fois) entre les constantes pour les vitesses des réactions élémentaires de naissance des centres actifs et de leur croissance de même que d'une différence essentielle entre les valeurs des énergies d'activation (en deux fois) exclut absolument la possibilité de réalisation de réaction de polymérisation à travers le stade de formation des organométalliques à poids moléculaire de plus en plus haut. La nature de l'acte élémentaire d'interaction entre les molécules du méthacrylate de méthyle et du butyl-lithium suivi par la formation des centres actifs doit se distinguer par principe de la nature de réaction entre les molécules du méthyl-méthacrylate et les centres actifs formant les chaînes polymériques.

En se basant sur les données expérimentales et en tenant compte du fait que le facteur de fréquence en équation Arrhenius pour la deuxième réaction est de quelques ordres supérieurs à celui pour la première réaction; on peut donner la représentation suivante sur le mécanisme du déroulement de la réaction de polymérisation.

Le centre actif de polymérisation formé par les molécules du butyl-lithium et du méthylméthacrylate est un état de transfert du caractère ion — dipôle à haute réactivité. Il est possible que son action de polarisation se propage non seulement sur des molécules de monomère qui l'entourent mais aussi sur des molécules plus éloignées. Ainsi, le centre actif se distingue des organolithiens ordinaires. Cette réactivité en présence de monomère libre non inférieure à certaine concentration critique (de même que la croissance des cristaux à partir des solutions saturées) peut se maintenir pendant une longue période. A faible concentration ou en l'absence de monomère les centres actifs doivent s'isomériser

en organométalliques stables, capables de redevenir des centres actifs de polymérisation ou réagir avec le groupe carbonyle du monomère ou du polymère en fournissant les alcoolats soit les composés inactifs.

L'interaction des centres actifs ou des produits d'isomérisation avec les chaînes polymériques est confirmée par l'augmentation de plus de 2 fois du poids moléculaire des polymères formés, si la solution réactionnelle reste en repos après l'exécution de la réaction de monomère au-dessus de 80—90%.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 10 Page(s) In Document Denied

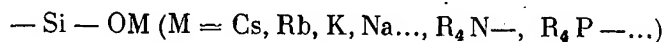
Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

**ОБРЫВ ЦЕПИ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА.
ОБРАЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НА АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ**

М. Бучера, М. Йелинек, Й. Даникова, К. Веселы
(Чехословакия)

Анионная полимеризация октаметилциклотетрасилоксана в среде, не содержащей примеси, является типичным случаем полимеризации, при которой активные центры остаются «живыми» в течение всей реакции. Обрыва цепи, в точном смысле слова, не наступает. Рост цепи может быть прекращен (перед достижением равновесного состояния) только посредством ионной передачи цепи.

Активные центры, у которых происходит полимеризация тетрамера, очень реакционноспособны. Они образуются при реакции сильного основания со силоксановыми связями и их можно вообще представить, как



Реакционноспособность активных центров является причиной их чувствительности к присутствию различных соединений, которые могут менять характер донор-акцепторных соотношений между активным центром и силоксановой связью молекулы тетрамера.

Мы исследовали реакции активного центра со специально выбранными соединениями и влияние полученных комплексов на скорость постепенного присоединения дальнейших молекул тетрамера.

Активные центры, на которых может происходить полимеризация полисилоксановых циклов, также являются центрами деполимеризации. Изменение активности полимеризационных центров обозначает одновременное изменение скоростей реакций деполимеризации.

Экспериментальная часть уже была описана ранее [2—6].

Результаты исследования

Силоксановые связи являются очень устойчивыми по отношению к гидролизующему действию воды. Доказательством этого служит опыт, при котором тетрамер нагревали в запаянной ампуле в присутствии воды до температуры 300—320°

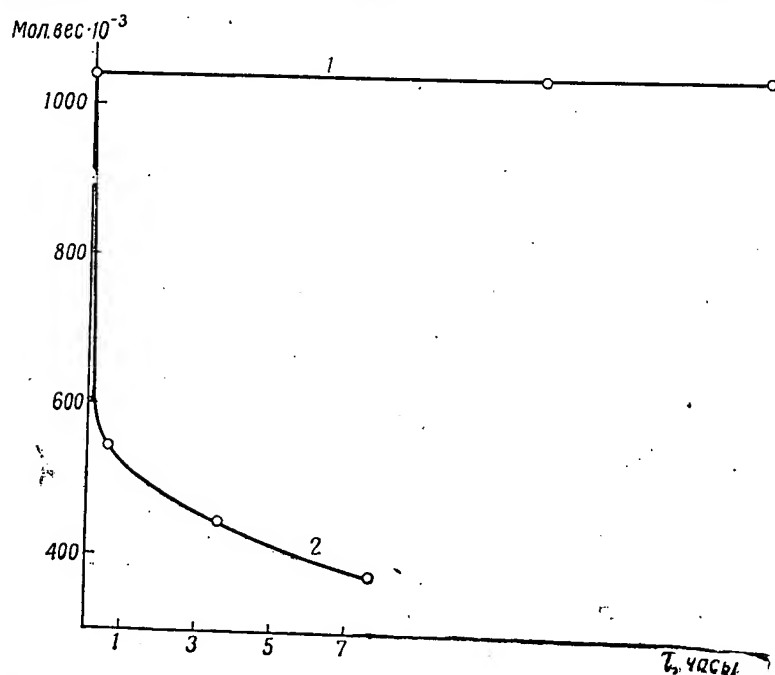


Рис. 1. Гидролиз полидиметилсилоксана водо. Концентрация активных центров 1,7 ммоль/кг полимера; концентрация воды, введенной для гидролиза 5,5 моль/кг полимера.
1 — температура 100°; 2 — температура 150°.

в течение 72 час. В этих условиях вода не воздействует в заметной степени на силоксановые связи и тетраметр практически не изменяется [1].

Отсюда следует, что только вода не может катализировать ни полимеризацию, ни деполимеризацию диметилсилоксановых цепей. Однако очень интересно действие воды при этих реакциях, происходящих у силанолатовых активных центров. Мы изучали влияние воды на полимеризацию тетрамера при различных температурах. Катализатором служила КОН. При 150° скорость реакции немного повышается [2]. Однако при 100° тетрамер, при прочих равных условиях (концентрация

КОН, H₂O), не полимеризуется. В среде с диэлектрической постоянной, в четыре раза превышающей диэлектрическую постоянную тетрамера, то есть в среде, более подходящей для диссоциации на ионы, тетрамер в присутствии воды при 100° также не полимеризуется.

При исследовании действия воды на деполимеризацию полидиметилсилоксана, содержащего силанолативные активные центры, можно наблюдать подобный эффект (рис. 1). При 150° наступает резкое понижение молекулярных весов. В тех же условиях, но при 100° полимер остается без изменения.

Приведенные результаты можно объяснить только значительными изменениями действия активных центров.

В дальнейшей работе были исследованы донор-акцепторные соотношения между активными центрами и некоторыми кислород- и азотсодержащими соединениями. Были измерены изменения молекулярных весов, вызванные присутствием трифениламина, дифениламина, анилина, дифенилового эфира, анизол и этилового спирта при полимеризации тетрамера. Результаты показаны на рис. 2.

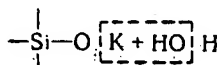
Различия в скоростях реакций при полимеризации чистого тетрамера и в присутствии всех приведенных соединений при 150° очень малы.

Интересные различия были найдены при 100°. Рис. 3 показывает кривые степени превращения при полимеризации тетрамера в растворе (диэлектрическая постоянная 8,7) в присутствии анизол и дифениламина. Оба соединения замедляют полимеризацию.

Было установлено, что сильное замедляющее действие оказывают также гидроокиси некоторых металлов. Рис. 4 показывает ход полимеризаций тетрамера в присутствии NaOH или LiOH при 150°.

Обсуждение

Ингибирование полимеризации водой в среде, облегчающей диссоциацию катиона активного центра, удовлетворительно доказывает невозможность прямого обмена катиона протоном:



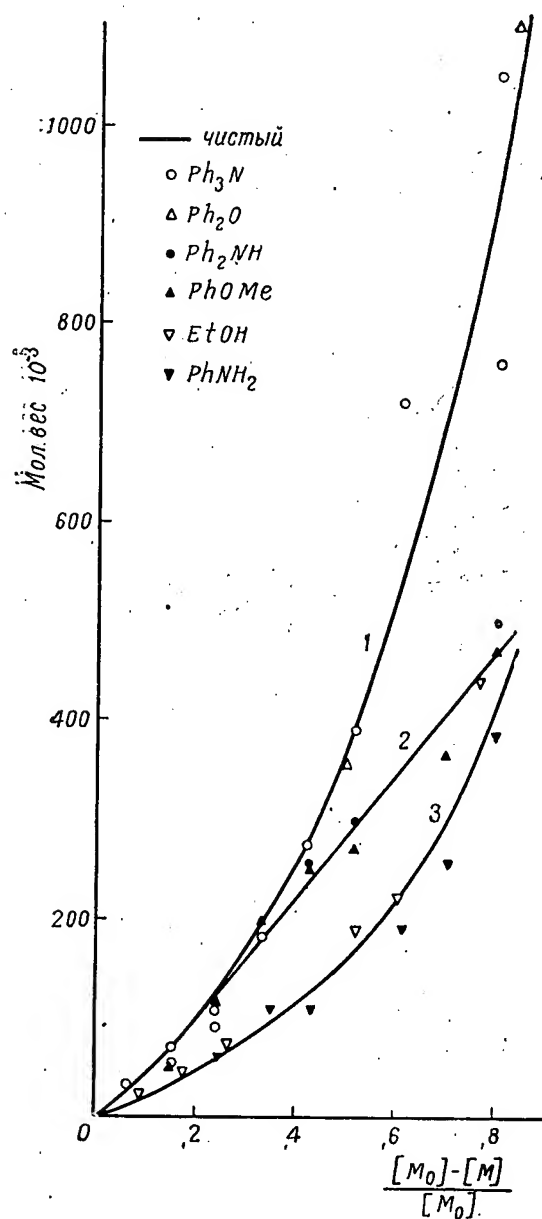


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полидиметилсилоксана от степени превращения при полимеризации тетрамера в присутствии оснований. Концентрация KOH (катализатор) 1,8 ммоль/кг тетрамера; основания прибавлены в эквимольном отношении к KOH .

1 — чистый тетрамер, дифениловый эфир, трифениламин; 2 — анизол, дифениламин; 3 — этиловый спирт, анилин.

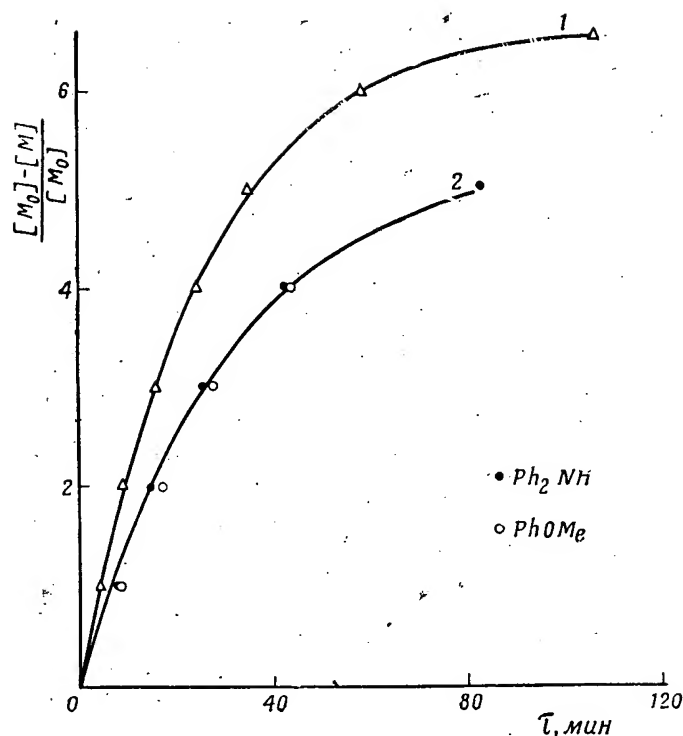


Рис. 3. Кривые степени превращения при полимеризации тетрамера в присутствии анизола и дифениламина. Концентрация КОН 8,9/ммоль/кг раствора, молярное отношение между аниолом или дифениламином и КОН 1:1.

1 — полимеризация тетрамера в отсутствие анизола или дифениламина;

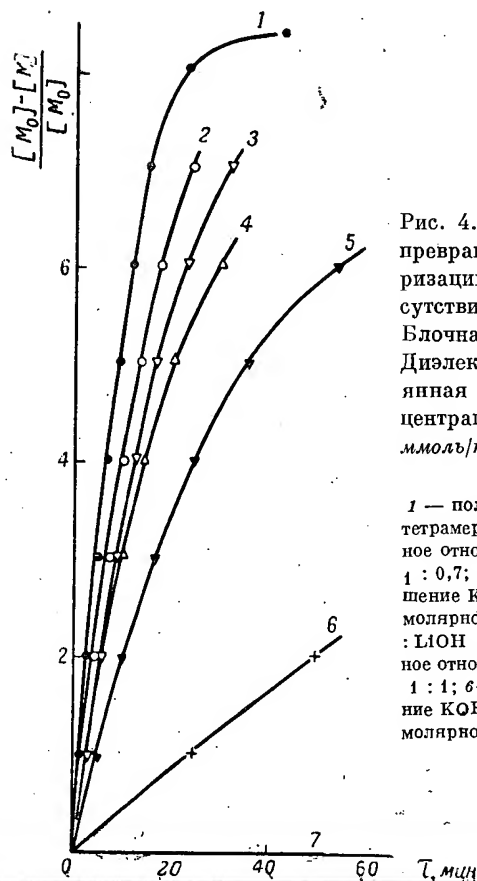
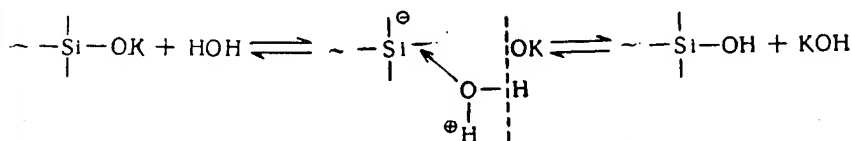


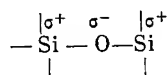
Рис. 4. Кривые степени превращения при полимеризации тетрамера в присутствии NaOH, LiOH. Блочная полимеризация. Диэлектрическая постоянная среды 2,4; концентрация КОН 17,9 ммоль/кг тетрамера (0,1 вес. %).

1 — полимеризация чистого тетрамера; 2 — молярное отношение КОН:NaOH 1:0,7; 3 — молярное отношение КОН:NaOH 1:1; 4 — молярное отношение КОН:LiOH 1:0,7; 5 — молярное отношение КОН:LiOH 1:1; 6 — молярное отношение КОН:NaOH 1:10; 7 — молярное отношение КОН:LiOH 1:10.

Реакции активного центра должны протекать через временно образующийся пятиявалентный атом Si. При взаимодействии с водой:



Вода не воздействует в значительно более резких условиях на «обыкновенную» силоксановую связь [1]. Координационная связь образуется легче у кремния группы $\sim \text{Si} - \text{OK}^{\oplus}$, чем у



С атомом кремния, с которым соединена силанолатовая группа, способны соединяться и такие доноры, которые не могут воздействовать на кремний «обыкновенной» силоксановой связи.

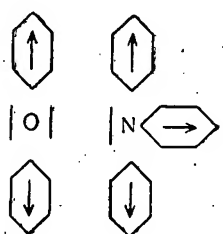
Образование пятиявалентного Si обозначает прекращение существования активного центра. Во время существования этого комплекса не может произойти присоединения дальнейших молекул тетрамера к силанолатовой группе. Цепи, оканчивающиеся описанной группой, — «мертвые». Стабильность образующихся комплексов с пятиявалентным Si в данных условиях определяет стабильность системы полимер — тетрамер (или только полимера).

На стабильность комплекса значительно влияет температура. Комплекс, образующийся на активном центре, очень легко разлагается при 150°; при этом выделяется молекула сильного основания (KOH), создающая снова активные центры. Однако

при 100° комплексы с пятиявалентным $\sim \text{Si}^{\ominus}$ более стабильны, и результатом этого является замедление или ингибирование полимеризации.

Конечно, природа донора и вид атомов или групп, связанных с донором, также определяют стабильность комплексов. На рис. 2 можно наблюдать влияние электроотрицательности донора на образование комплекса. Кислород более электроотрицателен, чем азот. Для достижения «кислородного» электронного сродства у азота необходимо связать с азотом на одну электроотрицательную группу больше.

Действием электроотрицательных фенилов повышается сред-
ство к электронам у центрального атома дифенилового эфира
и трифениламина



до такой степени, что О или N не способны объединить свою
электронную пару с атомом акцептора в одну систему. Эти со-
единения не взаимодействуют с $-\text{Si}-$ активного центра.

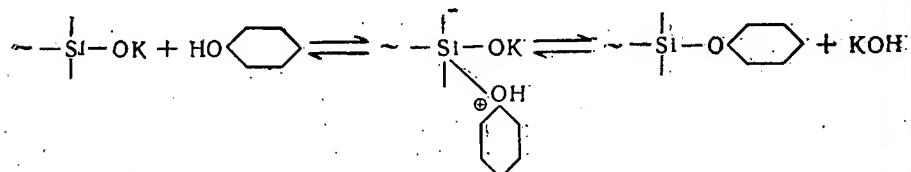
Дифениламин и анизол легко взаимодействуют с активным
центром и аналогично, как и в случае с H_2O .

При 100° комплекс активного центра с анизолом и дифенил-
амином сравнительно прочен, как доказывает замедление поли-
меризации (рис. 3).

Таким образом, кислород дифенилового эфира лишен элек-
тронов отрицательными фенилами, так как он не эффективен в
качестве донора. Кислород в алифатических соединениях, на-
пример в спиртах, легко объединяет свою свободную электрон-
ную пару с кремнием активного центра.

Рис. 5 показывает кривые степени превращения при поли-
меризации тетрамера в присутствии фенола (катализатор—сила-
нолат К).

При присоединении фенола к активному центру образуется
сравнительно стабильный комплекс, который расщепляется
очень медленно:



Полимеризация после периода ингибирования непрерывно
ускоряется от нулевой скорости вплоть до максимальной, оп-
ределяемой концентрацией свободных активных центров.

О стабильности комплекса с фенолом свидетельствует подавление деполимеризации при помощи фенола при температурах 150° [8].

Гидроокиси металлов также образуют с —Si— активного центра более или менее стабильные комплексы. Стабильность

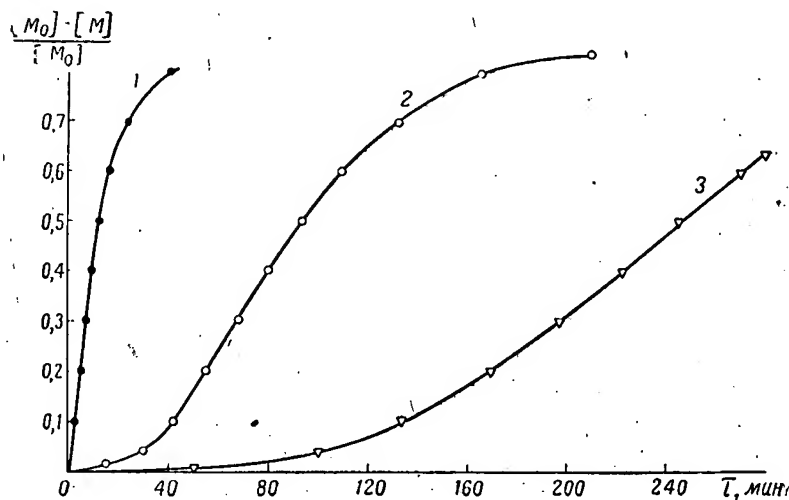


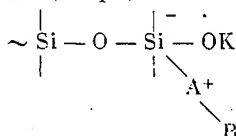
Рис. 5. Кривые степени превращения при полимеризации тетрамера в присутствии фенола. Блочная полимеризация при 150°. 1 — полимеризация чистого тетрамера; 2 — молярное отношение активных центров к фенолу = 1 : 0,5; 3 — молярное отношение активных центров к фенолу = 1 : 1.

этих комплексов зависит от температуры, но главным образом от радиуса иона металла. Гидроокиси металлов образуют с:

—Si— активного центра комплексы, стабильность которых

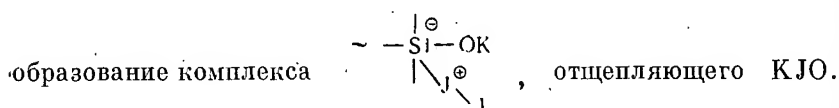
повышается в ряду $\text{Na} < \text{Li} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Al} < \text{Be}$.

Из предыдущего следует, что стабильные комплексы, возникающие на активном центре, типа:



А — возможно более электроотрицательный (кислород, галоген), В — возможно более электроотрицательная углеводородная группа или самый малый атом металла.

На основании приведенной работы можно объяснить также стабилизирующее действие иода. Механизм действия иода пока не был удовлетворительно объяснен. Можно предположить



При диспропорционировании КЮ образуются КJ и КЮ₃, что доказано аналитическим путем [9].

Стабильные комплексы у активных центров образуются не только из соединений описанных типов. Можно перечислить много доноров, образующих с активным центром комплексы различной стабильности. Одним из них является, например, двуокись углерода. При 150° образуется сравнительно стабильный комплекс, вследствие чего введением двуокиси углерода можно прекратить полимеризацию. Однако при температуре свыше 200°, этот комплекс разлагается и стабилизирующее действие исчезает [7].

Образование стабильных комплексов на активных центрах имеет большое значение для стабилизации силоксановых полимеров. Гипотеза об образовании этих комплексов имеет также теоретическое значение. Предоставляется возможным объяснить некоторые до сих пор неизвестные явления при полимеризации, при которых звеном активного центра является атом с координационным числом выше четырех.

Литература

1. D. T. Hund, R. C. Osthoff, M. L. Corrin, J. Amer. Chem. Soc., 76, 243, 1954.
2. M. Kučera, Диссертация НИИМХ, Брно, 1959.
3. M. Kučera, M. Ielinek, Coll. Czechosl., в печати, 1960.
4. M. Kučera, Coll. Czechosl. в печати, 1960.
5. M. Kučera, Доклад на Конференции по кремнийорганическим соединениям, СССР, Ленинград, 1958.
6. K. Veselu, M. Kučera, Доклад на Симпозиуме по макромолекулам, Weisbaden, 1959.
7. M. Kučera, I. Lanikova, M. Ielinek. Доклад на Симпозиуме по макромолекулярной химии, СССР, Москва, 1960.
8. M. Kučera, I. Lanikova, M. Ielinek, в печати.
9. R. C. Osthoff, A. M. Buche, W. T. Crubb, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4659, 1954.

Summary

The ionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (the tetramer) proceeds through successive additions of tetramer on active centres. The active centres consist of the ion-pair $\text{Si} - \text{OM}^+$ (M stand for Na, K, Rb, Cs, Me_4N^+ , Bu_4P^+ etc.) formed through the reaction of the hydroxide (oxide) of the respective alkali metal (or the respective ammonium of phosphonium base) with the siloxane bond.

Measurement of the rate of polymerization of tetramer indicated changes in the efficiency of $\text{Si} - \text{OK}^+$ active centres caused by additions of small amounts of substances capable of changing the character of donor-acceptor reactions taking place during polymerization. These substances were added in the order of their decreasing acidity ranging from very strong acids such as H_2SO_4 to very strong bases such as e. g. hydroxides of alkaline metals.

The influence of substances being added — as judged by their influence on the over-all rate of reaction — can be seen to fall into several classes. The most acidic substances (ranging from very strong mineral acids to weak organic acids e. g. phenol) neutralize the active centres; weak acids (H_2O , ROH ...) act — as judged by changes of the over-all rate of reaction — only through physico-chemical effects in the polymerizing system (for instance through changes in the quantitative composition of the solvate shell of ions and ion-pairs and through changes of the dielectric constant). Very strong bases, as strong as, or stronger than, KOH increase the number of active centres.

The most interesting effects are displayed on addition of relatively strong bases of the type of LiOH and NaOH . They cause a strong reduction of the efficiency of active centres, a deceleration of the polymerization and even its complete inhibition, in the whole range of dielectric constants of the polymerizing medium investigated by the authors (viz. in the range of dielectric constants from 3,4 to 8,7). This phenomenon of deceleration and even stopping of polymerization on addition of relatively strong bases to a basic active centre has been called the «isobasic termination». Similar effects were observed also in the case of the cationic polymerization of the tetramer, viz. a slowing-down or even stopping of the H_2SO_4 — induced polymerization on addition of weaker acids.

The mechanism of the «isobasic termination» is discussed.

Résumé

La polymérisation anionique de l'octaméthylcyclotetrasiloxane (tetramère) se fait par l'addition successive du tetramère aux centres actifs. Les centres actifs sont formés par les couples ioniques $\text{Si} - \text{OM}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Me}_4\text{N}-, \text{Bu}_4\text{P}-$) produits par la réaction du hydroxyde (oxyde) du métal alcalin respectif (éventuellement par la réaction de la base d'ammonium ou de phosphonium) avec la liaison siloxane.

Par la mesure de la vitesse de polymérisation du tetramère on obtient les changements de l'efficacité des centres actifs $\text{Si} - \text{OK}$, causés par l'addition de petites quantités des composés qui ont le pouvoir de changer le caractère de la réaction donneur — accepteur pendant la polymérisation. Les composés ont été ajoutés d'après leur acidité abaissante, depuis des acides forts comme H_2SO_4 jusqu'aux bases fortes comme les hydroxydes des métaux alcalins.

L'effet des composés ajoutés, jugé du point de vue de la vitesse totale de la réaction, peut être divisé en quelques groupes. Les composés les plus acides neutralisent le centre actif (depuis des acides minéraux forts jusqu'aux acides organiques faibles comme par exemple le phénol). Les acides faibles ($\text{H}_2\text{O}, \text{ROH} \dots$) opèrent seulement avec des influences physico-chimiques dans le système en cours de polymérisation, c'est-à-dire par le changement de la constitution quantitative de l'enveloppe des ions solvants et des couples ioniques et par le changement de la constante diélectrique. Les bases aussi fortes ou plus fortes que KOH augmentent le nombre des centres actifs.

Les phénomènes les plus intéressants ont été observés après l'addition des bases relativement fortes du type de LiOH, NaOH . Celles-ci décroissent l'effet des centres actifs et causent une diminution de la vitesse de polymérisation jusqu'à une inhibition dans tout le domaine mesuré de la constante diélectrique du milieu (de la constante diélectrique 3,4—8,7). Le phénomène qui consiste dans un ralentissement jusqu'à l'arrêt de la polymérisation après l'addition des bases relativement fortes au centre actif basique a été appelé «terminaison isobasique». Des effets similaires ont été observés aussi chez la polymérisation cationique du tetramère — ralentissement jusqu'à l'arrêt de la polymérisation amorcé avec H_2SO_4 , par l'addition des acides faibles.

On discute du mécanisme de la «terminaison isobasique».

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 9 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

З. Махачек, Й. Мейзлик, Й. Пач
(Чехословакия)

Мономерный формальдегид вследствие очень полярной связи $C=O$ легко полимеризуется. Это действие уже наблюдал Бутлеров [1], в 1920—1930 гг. его изучал Штаудингер и сотрудники [2], далее Уокер [3] и в последнее время ему уделяли внимание американские авторы, прежде всего в патентах [4]. Однако кинетические измерения полимеризации формальдегида до сих пор не были в литературе опубликованы. Они экспериментально очень трудны ввиду необыкновенной склонности мономерного формальдегида к полимеризации, которая при нормальной температуре может протекать с почти взрывной скоростью.

Для изучения полимеризации формальдегида мы выбрали метод дилатометрии при низких температурах (около -60°). В этой области температур можно понизить скорость полимеризации настолько, что кинетические измерения можно вести без больших затруднений. При комнатной или несколько более низкой температурах полимер осаждается на стенах дилатометра и делает невозможным использование дилатометрического метода.

В нашем докладе описаны экспериментальная установка и результаты, полученные при исследовании влияния концентрации катализатора, воды и муравьиной кислоты на скорость полимеризации и вязкостные характеристики полимера. Формальдегид полимеризовали в растворе в этиловом эфире при температуре -58° . В качестве катализатора был использован дибутиламин, являющийся одним из удобных катализаторов полимеризации [4].

Экспериментальная часть

Мономер приготавливали пиролизом суспензии параформальдегида в диоктилфталате (1 : 1) при температуре до 150° , в стеклянной аппаратуре. Параформальдегид был перед использованием высушен в вакууме над P_2O_5 . Газообразный формальдегид

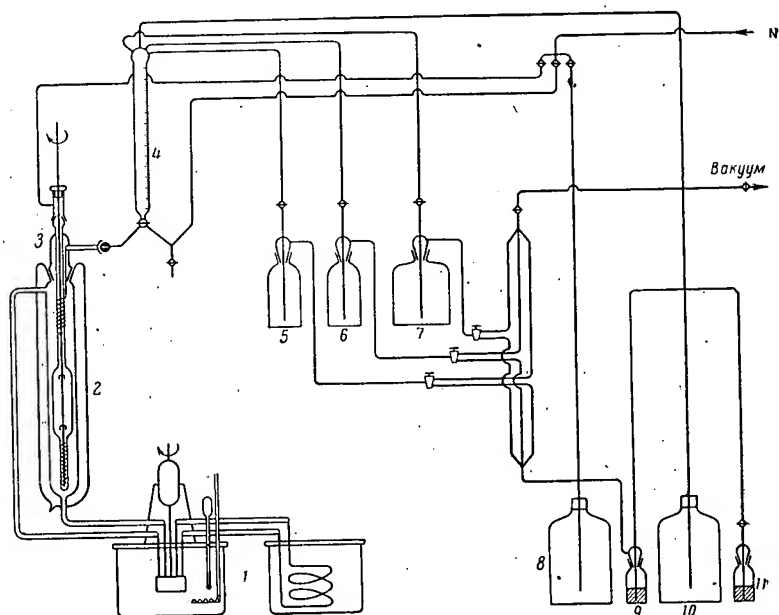


Рис. 1. Схема аппаратуры для полимеризации:

1 — криостат, 2 — сосуд Дьюара несеребрённый, 3 — дилатометр с мешалкой, 4 — бюретка, 5 — сборник с раствором катализатора, 6 — сборник с раствором испытуемого компонента (например, вода, муравьиная кислота), 7 — сборник с чистым растворителем, 8 — азот для сифонирования, 9 — ртутный затвор, 10 — отвод азота, 11 — затвор с диоктилфталатом.

пропускали через две промывалки, наполненные стеклянными кольцами и жидким формальдегидом с температурой, поддерживаемой на уровне точки кипения ($-19,2^{\circ}$). После этого мономер конденсировали в сборнике и оттуда отбирали его порции для полимеризации. Температура сборника составляла около -80° .

Применяемая аппаратура, схема которой показана на рис. 1, состоит из криостата с дилатометром и закрытой дозирующей системы.

Дилатометр прокаливают в вакууме, созданном масляным насосом; вакуум снимают тщательно высушенным азотом. Потом помещают дилатометр в криостат и при помощи кольцевого шлифа присоединяют его к дозирующей системе. В течение этой манипуляции вводят в дилатометр азот. Из сборника жидкого формальдегида перегоняют мономер в дилатометр. Объем мономера измеряют в нижней градуированной части дилатометра. Вводят мешалку из нержавеющей стали и из закрытой дозирующей системы прибавляют растворитель, раствор катализатора или же последующие компоненты и снова чистый растворитель. Прибавляемые компоненты отмеряют по объему и перед введением в дилатометр их нагревают до температуры опыта. Мономер с большим удельным весом остается отделенным слоем чистого растворителя от катализатора, что устраняет возможность преждевременной полимеризации. Быстрым вертикальным движением мешалки реакционную смесь перемешивают и мешалку приводят во вращение. Перемешиванием содержания дилатометра начинают полимеризацию, ход которой контролируют по сокращению объема, отсчитываемому в верхней градуированной части дилатометра. После окончания опыта дилатометр быстро вынимают, часть реакционной смеси отбирают в колбу с метиловым спиртом и в дилатометр вводят метиловый спирт. Полимер выделяют, фильтруют и после тщательного промывания эфиром сушат в вакууме, созданном водоструйным насосом, при 60° до постоянного веса.

Для определения вязкостной характеристики измеряют вязкость растворов полимера в смеси фенола с тетрахлорэтаном (1 : 3) при 90° .

Влияние дибутиламина

При полимеризации мы сначала измеряли влияние концентрации дибутиламина в интервале от $2,7 \cdot 10^{-6}$ до $25 \cdot 10^{-6}$ моль/л при концентрации мономера в эфире $4,7$ моль/л; воды — в интервале от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре $-58 \pm 0,1^\circ$. Полученные кривые превращения имеют характер, соответствующий реакции высшего порядка, и их типичная форма изображена на рис. 2. Зависимость между сокращением объема и степенью превращения линейная. Молекулярный вес зависит от степени превращения, поэтому опыты были прекращены в области около 30%-ной степени превращения.

Между скоростью полимеризации, полученной графической деривацией кривых превращения в области 10%-ной степени превращения, и концентрацией дибутиламина мы обнаружили линейную зависимость, показанную на рис. 3. Из экстраполяции к нулевой скорости вытекает, что в реакционной

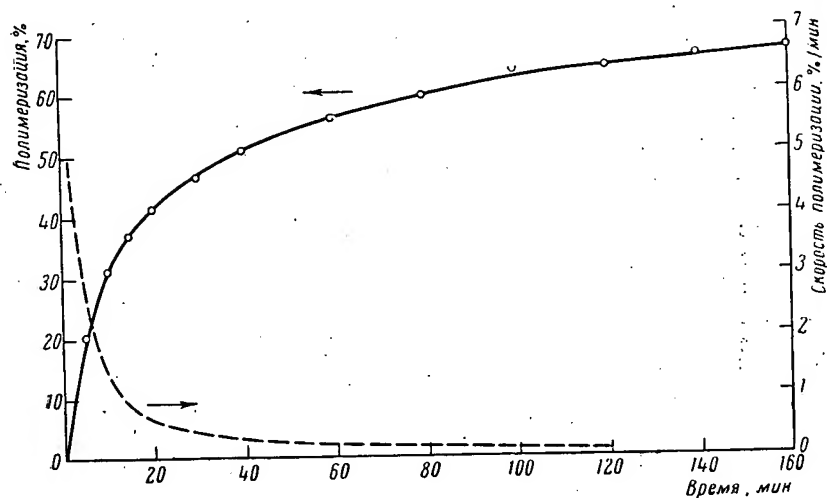


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени (—); деривация этой зависимости (---).

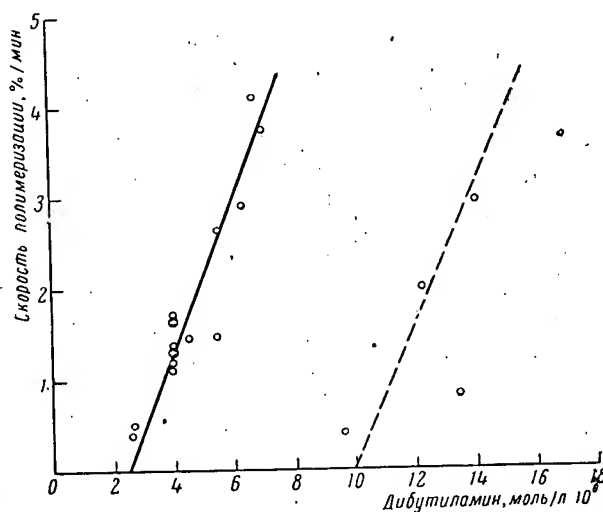


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации дибутиламина.

$[(C_4H_9)_2NH]$ от $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $25 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[H_2O]$ в пределах от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[HCHO]$ 4,7 моль/л. Растворитель — этиловый эфир, температура — $58 \pm 0,1^\circ$.

системе может произойти частичный расход катализатора, вероятно вследствие наличия примесей в мономере или же растворителе. Количество всех примесей определено отрезком на оси абсцисс. Дальнейшими опытами было установлено, что величина этого отрезка является переменной, но линейный характер зависимости скорости полимеризации от концентрации катализатора соблюдается. Это можно объяснить тем, что работу вели в области очень низких концентраций катализатора и употребляли мономер, который приготавливали для каждого ряда опытов отдельно.

Зависимости вязкостной характеристики от концентрации катализатора или от скорости реакции не давали однозначных результатов, но можно полагать, что значение вязкости уменьшается с повышением скорости реакции.

По результатам этих опытов можно предполагать, что примеси, на которые расходуется часть катализатора, имеют кислый характер. Такими веществами, присутствия которых в реакционной среде можно ожидать, являются вода или муравьиная кислота.

Влияние воды

Опыты вели с концентрацией воды в пределах $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $104 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при постоянной концентрации дибутиламина

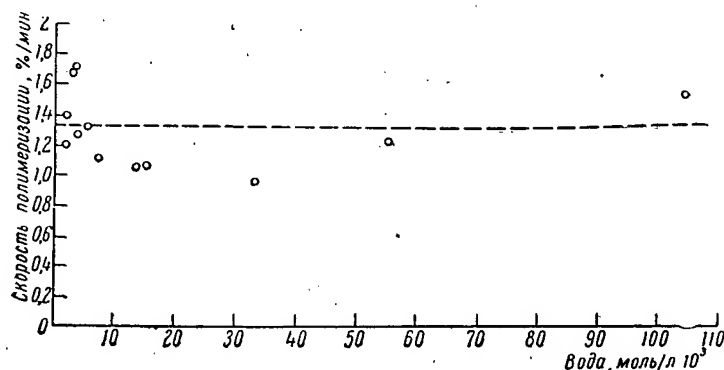


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от концентрации воды.

$[H_2O]$ от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $104 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[(C_4H_9)_2NH]$ $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[HCHO]$ 4,7 моль/л. Растворитель—этиловый эфир, температура— $58 \pm 0,1^\circ$.

$4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Остальные условия были такими же, как при опытах с дибутиламином. Зависимость скорости полимеризации (в области 10%-ной степени превращения) от концентрации воды

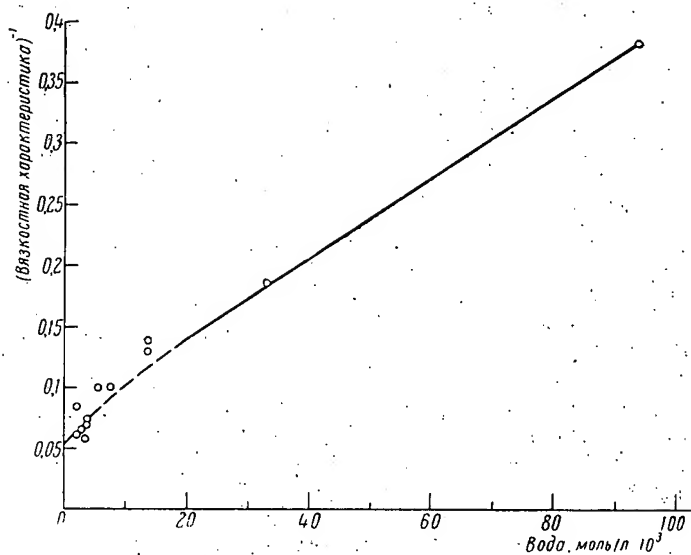


Рис. 5. Зависимость обратной вязкостной характеристик от концентрации воды.

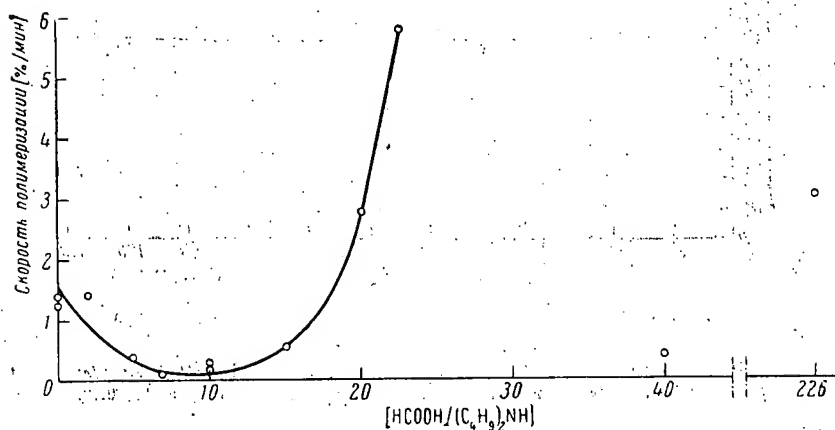


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации от отношения муравьиной кислоты к дибутиламину (в молях).

изображена на рис. 4. Можно заметить, что присутствие воды, вопреки ожиданиям, не влияет существенным образом на скорость реакции. Этот результат можно объяснить тем, что опыты вели с большим избытком воды по отношению к катализатору (минимум 500 : 1), при котором возможное влияние воды на скорость реакции не должно проявиться.

Зависимость обратной вязкостной характеристики от концентрации воды, приведенная на рис. 5, показала, что с повышением концентрации воды вязкостная характеристика понижается. Этот опыт подтверждает предположение, что вода действует в качестве передатчика цепи.

Влияние муравьиной кислоты

Опыты вели с концентрацией муравьиной кислоты до 40 экв. из расчета на дибутиламин, и с постоянной концентрацией дибутиламина $5,44 \cdot 10^{-6}$ моль/л, мономера 4,7 моль/л, воды $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Зависимость скорости полимеризации (в области 10%-ной степени превращения) от молярного отношения муравьиной кислоты к дибутилмину показана на рис. 6. Полученная кривая имеет неожиданный ход, который на основании существующих данных нельзя объяснить. Эта интересная зависимость является доказательством того, что установление равновесия диссоциации между компонентами, участвующими в иницировании, т. е. между дибутиламином, муравьиной кислотой и формальдегидом, будет в данных условиях сложным процессом.

И в этом случае, как и для дибутиламина, не было установлено соотношения между вязкостной характеристикой и скоростью полимеризации или концентрацией муравьиной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. А. Бутлеров, Ann., 111, 242, 1859.
2. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Zellulose, Berlin, Springer, 1932.
3. J. F. Walker, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2821, 1933.
4. R. N. MacDonald, пат. США 2768994 и дальнейшие.

Summary

Polymerization of formaldehyde has been studied in ethyl ether solution at -58°C . Monomeric formaldehyde has been prepared through pyrolysis of carefully dried paraformaldehyde and purified by passage through liquid formaldehyde at its boiling

point and subsequent condensation in a reservoir. A catalytic system consisting of *n*-butylamin and water has been used.

The course of polymerization has been studied in a dilatometer provided with a stainless steel stirrer, since the polymer formed is insoluble in the reaction mixture. The components (i. e. liquid monomer, solvent and solution of catalyst) has been dosed into the dilatometer under dry nitrogen gas so as to form separate layers one on top of the other. The polymerization reaction was started by mixing the contents. The rates of reaction have been chosen so that the initial over-all rate of reaction did not exceed 5% of conversion per minute.

It has been observed that at constant *n*-butylamine concentration the over-all rate of reaction increases with increasing water concentration while the molecular weight as checked by viscometry practically did not change. The *n*-butylamine — water ratio lay in the range from 1 : 10 to 1 : 1000 at a formaldehyde concentration of 5 mole/l.

With increasing *n*-butylamine concentration (in the range from 2,5 μ mole/l to 14 μ mole/l) and at a constant concentration of water (3,5 mole/l) the over-all rate of reaction increases and the molecular weight decreases.

The results obtained allow to study dissociation equilibria of amines with water in non-aqueous media. In the lecture the role played by water in the formation of the anion ^-OH (which initiates the polymerization) and the influence of the structure of the cation R_xNH_y^+ on molecular termination or possibly transfer are discussed.

Résumé

La polymérisation de l'aldéhyde formique a été étudiée dans la solution d'éther éthylique à la température de -58°C . L'aldéhyde formique monomère a été préparé par la pyrolyse du paraldéhyde formique soigneusement séché et purifié en le passant par l'aldéhyde formique liquide maintenue à son point d'ébullition et puis condensé. Comme catalyseur on a utilisé le système *n*-amine dibutylque — eau.

La marche de la polymérisation a été suivie dans un dilatomètre, agité par un agitateur inoxydable puisque le polymère formé est insoluble dans le mélange réactionnel. Les composantes individuelles (c'est-à-dire le monomère liquide, le solvant et la solution du catalyseur) ont été ajoutées successivement sous azote séché de façon à former des couches séparées. En mélangeant.

le contenu du dilatomètre on commence la polymérisation. Les vitesses de réaction ont été choisies de façon à maintenir la vitesse totale de la réaction à une valeur ne dépassant pas 5% conversion par minute.

On a observé qu'à une concentration constante de la n-amine dibutylique la vitesse totale de la réaction augmente avec la concentration de l'eau tandis que le poids moléculaire du polymère (qui a été mesuré viscosimétriquement) ne change pratiquement pas. Le rapport de la n-amine dibutylique à l'eau se trouvait dans l'intervalle de 1 : 10 jusqu'à 1 : 1000 et la concentration de l'aldéhyde formique comportait 5 mol/l.

Avec la concentration croissante de la n-amine dibutylique (depuis 2,5 μ mol/l jusqu'à 14 μ mol/l) et une concentration constante de l'eau (3,8 mol/l) la vitesse totale de la réaction augmente et le poids moléculaire décroît.

Les résultats obtenus facilitent l'étude des équilibres des dissociation des amines de l'eau dans des milieux non-aqueux. Dans l'exposé on discute de plus près la participation de l'eau à la formation des anions ^-OH , qui amorcent la polymérisation, et l'influence de la structure des cations $R_xNH_v^+$ pendant la terminaison moléculaire éventuellement le transfert.

О МЕХАНИЗМЕ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

К. Веселы
(Чехословакия)

Механизм ионной полимеризации представляет собой одну из наименее ясных проблем макромолекулярной химии. О том свидетельствуют, например, доклады Мага [1] и Плеша [2], сделанные на Симпозиуме в Висбадене.

Я хотел бы привести обзор результатов, достигнутых в этой области в нашем институте, при помощи которых нам удалось частично объяснить эту проблему.

Экспериментальные результаты

Мы вели опыты с тремя мономерами и различными катализаторами,

И з о б у т и л е н. Было установлено, что между хлористым алюминием и четыреххлористым титаном существует принципиальное различие, которое проявляется как в электропроводности систем катализатор — сокатализатор, так и в механизме катализа полимеризации. Эти различия показаны на рис. 1 и 2.

Систему четыреххлористый титан — вода изучали в последнее время Плеш и сотрудники [2], которые установили, что начальная скорость полимеризации практически не зависит от концентрации четыреххлористого титана при недостатке воды, а при избытке ее находится в линейной зависимости от концентрации воды. Эти результаты, в соответствии с нашими, показывают, что

а) избыток кислоты (четыреххлористый титан) не влияет на реакцию,

б) избыток основания (R_2O , вода) вызывает сильное понижение молекулярного веса¹.

¹ Одинаковое влияние обнаруживается для системы четыреххлористое олово — вода, как видно из результатов Норша и Рассела [13].

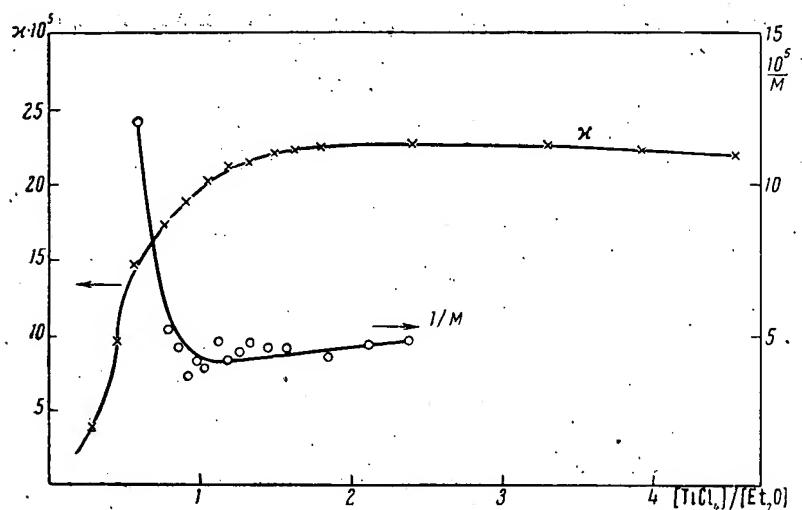


Рис. 1. Удельная электропроводность и обратное значение молекулярного веса полиизобутилена в зависимости от отношения $TiCl_4:Et_2O$. Концентрация—20 ммоль/л; растворители— $EtCl$ (полимеризация при $-78,5^\circ$); $MeCl$ (электропроводность при $+25^\circ$).

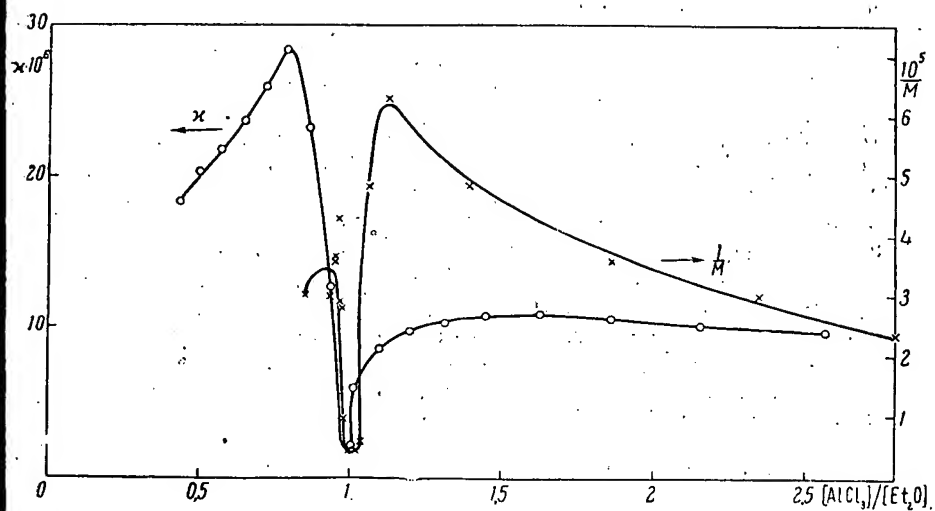


Рис. 2. Удельная электропроводность и обратное значение молекулярного веса полиизобутилена в зависимости от молярного отношения $AlCl_3:Et_2O$. Концентрация 25 ммоль/л, растворитель — $EtCl$, температура $-78,5^\circ$.

Эти результаты показывают, что в уравнении, выведенном ранее [5]

$$\bar{P}_n = \frac{k_p[M]}{\sum k_{in}[B_n]}, \quad (1)$$

где

k_p — константа роста цепи;

k_{in} — константа обрыва;

B_n — основания, присутствующие в системе,

будут в качестве оснований участвовать анион $[\text{TiCl}_4\text{OR}]^-$ и свободный эфир или вода. Так как при избытке четыреххлористого титана количество присутствующих ионов постоянно и свободное основание практически отсутствует, то в этой области молекулярный вес не меняется в зависимости от концентрации четыреххлористого титана, как следует из рис. 1.

В системе триэтилалюминий — R_2O или ROH зависимость молекулярного веса и электропроводности от концентрации катализатора несколько более сложная, так как комплекс триэтилалюминий — ROR (при отношении 1 : 1) очень мало ионизирован. Избыток триэтилалюминия, эфира или спирта увеличивает диссоциацию и даже электропроводность системы. Поэтому для этой системы в качестве основания B_n в уравнении (1) участвует только свободный анион $(\text{AlCl}_3\text{OR})^-$ и во всех случаях получаем зависимость:

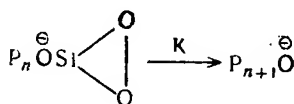
$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \bar{k} \cdot \text{H}.$$

Конечно, надо допустить, что ввиду взрывного характера этой реакции и практически 100%-ных степеней превращения до сих пор не удалось различить, наступает ли действительный обрыв цепи с «противоионом» или при повышении ионизации образуется большее число активных центров и нестационарная реакция прекращается вследствие недостатка мономера.

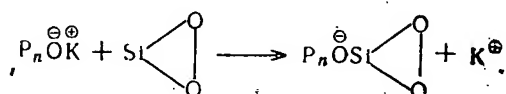
О к т а м е т и л ц и к л о т е т р а с и л о к с а н. На основании кинетических измерений, о которых мы докладывали в Висбадене [14], для этой реакции был доказан механизм Шварца, т. е. механизм «живых полимеров» [14], при котором к «живому» концу



постепенно присоединяется мономер, вследствие чего молекулярный вес растет линейно со степенью превращения. Далее было установлено, что стадией, определяющей скорость, является перегруппировка аниона:



возникшего при воздействии мономера на концевую ионную пару:



Однако скорость рекомбинации катиона K по сравнению со скоростью роста цепи в этом случае всегда так высока, что происходит всегда присоединение только одной молекулы тетрамера

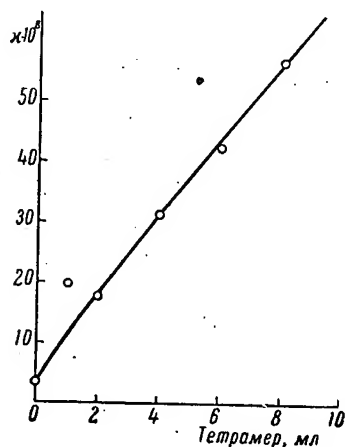


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности раствора КОН от концентрации октаметилциклотетrasilоксана. Исходная смесь: 6 мл нитробензола и 14 мл толуола. Толуол постепенно заменяли тетрамером.

[KOH] = 10 мл/л; $\epsilon = 3,7$; температура 70°.

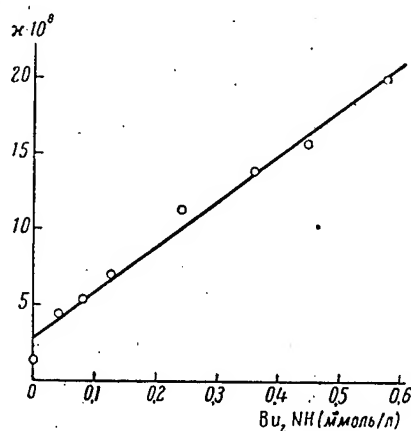


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности 1%-ного раствора HCHO в CH₂Cl₂ от концентрации дибутиламина; температура 25°.

и полимеризация получает характер постепенной реакции. Дальнейшим характеристическим различием по сравнению с изобутиленом является низкая скорость реакции при температурах выше на 200°.

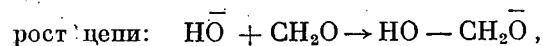
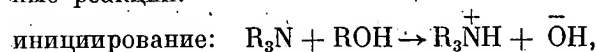
Мы вели опыты с концентрациями свободных ионов, подобных применявшимся в случае изобутилена. Прямое участие

мономера в ионизации концевой ионной пары $\bar{O}K^+$ было доказано влиянием мономера на электропроводность гидроокиси калия в смеси нитробензол — толуол. В этой смеси толуол заменяли тетрамером при постоянной диэлектрической постоянной, причём проводимость пропорционально увеличивалась, как показывает рис. 3.

Формальдегид. Полимеризации формальдегида была изучена в среде этилового эфира. Экспериментальные данные описаны в докладе Махачека и Мейзлик [12].

Электропроводность и скорость полимеризации пропорциональны концентрации дибутиламина, как показывают рис. 3 и рис. 4, даже если полимеризация была проведена в области концентраций на два порядка величин ниже.

При полимеризации предполагаются следующие элементарные реакции:



передача цепи «противоионом»:



Таким образом это объясняет, почему очень незначительное количество катализатора может инициировать большое число макромолекул.

Обсуждение

Как следует из приведенных результатов, существует целый ряд важных аргументов для предположения, что реакция роста цепи протекает с участием свободных ионов, а не с участием ионных пар, как предполагают многие авторы.

Рассмотрим аргументы, на основании которых большинство авторов предполагает рост ионных пар и самопроизвольный обрыв цепи, и проверим их обоснованность.

Если считать, что постоянная диссоциация ионных пар на свободные ионы очень низка, то при ионных полимеризациях всегда применяют очень низкие концентрации катализатора и даже при сравнительно низкой диэлектрической постоянной (ϵ) степень диссоциации ионных пар высокая. Исходя из уравнения Бьерума [18], которое в области низких ϵ проверили Фуосс и Краус [19], и предполагая $a = 7 \text{ \AA}$ (сумма ионных радиусов обоих ионов), можно легко рассчитать, при каких концентрациях ионные пары будут диссоциированы свыше чем на 90% и ниже чем 10% ($\alpha_1 \geq 0,9$ и $\alpha_2 \leq 0,1$). Эта зависимость изображена на рис. 5.

Отсюда следует, что в среде, в которой было исследовано большинство катионных полимеризаций ($\epsilon = 9-15$, концентрация $10^{-4}-10^{-3}$ моль/л), настает значительная ионизация. Необходимо подчеркнуть, что важным фактором является относительная сила кислот и оснований.

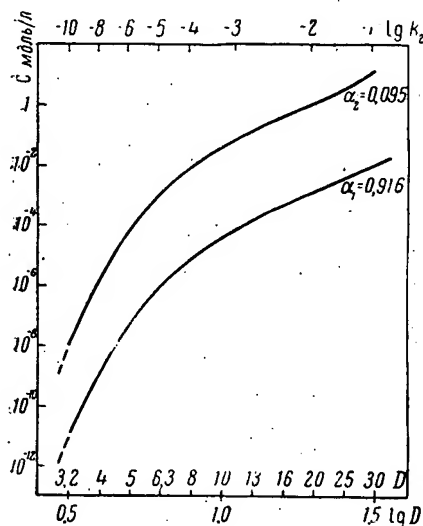


Рис. 5. Зависимость предельной концентрации ионных пар ($\alpha = 7 \text{ \AA}$) от диэлектрической постоянной растворителя для степени диссоциации $\alpha_1 = 0,916$ и $\alpha_2 = 0,095$.

Следующий аргумент гласит, что в том случае, если в реакции участвуют свободные ионы, скорость и степень полимеризации должны были бы зависеть от дробной степени концентрации катализатора (или сокатализатора).

Обсуждая опубликованные результаты различных авторов, мы установили, что различия колеблются большей частью в пределах экспериментальных погрешностей и что часто авторы делают недостаточно критические выводы из этих заключений. Так, например, в работе Норриша и Рассела [13] влияние воды на полимеризацию изобутилена, катализированную четыреххлористым оловом, было исследовано в двух сериях опытов, причем для тщательно очищенной системы результаты опытов соответствуют зависимости от концентрации $[\text{H}_2\text{O}]^{0,8}$. Браун и Маттесон [17] нашли в различных средах зависимость от $[\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}]^{1-3,5}$. Следовательно, можно считать, что сольватация под действием катализатора и сокатализатора настолько

искажает кинетические результаты, что их нельзя применить в качестве аргумента для роста ионных пар.

Согласно последнему аргументу, передача цепи мономером является различной при употреблении различных катализаторов.

Этот вопрос связан с обоснованностью предположения о передаче цепи мономером, которое вытекает из того, что одна молекула катализатора создает несколько макромолекул. При вышеприведенной передаче «противоионом» это явление можно легко объяснить. Наши результаты, полученные при опыте с изобутиленом [5], а также результаты Плеша и сотрудников [20], работавших со стиролом, подтверждают, что передачей мономером в обоих случаях можно пренебрегать.

Заключение

Результаты ряда экспериментальных работ различных авторов и наши собственные подтверждают, что при цепных ионных полимеризациях происходит рост свободных ионов. О росте ионных пар можно говорить только при постепенных ионных реакциях, которые ведут к «живым» полимерам, когда скорость рекомбинации с «противоионом» выше скорости роста.

Литература

1. M. Mágat, Makromolek. Chem., в печати.
2. R. H. Biddulph, P. H. Plesch, P. P. Rutherford, Symposium Wiesbaden, Kurzmitteilungen III A10
3. Z. Zlamal, L. Ambrož, K. Veselý, J. Polymer Sci., 24, 285, 1957.
4. Z. Zlamal, L. Ambrož, J. Polymer Sci., 29, 595, 1958.
5. K. Veselý, J. Polymer Sci., 30, 375, 1958.
6. L. Ambrož, Z. Zlamal, J. Polymer Sci., 30, 381, 1958.
7. Z. Zlamal, Symposium Wiesbaden, Kurzmitteilung IIIA14
8. M. Kučera, M. Jelinek, Coll. Czechosl., в печати.
9. M. Kučera, Coll. Czechosl., в печати.
10. M. Kučera, Конференция по кремнийорганическим соединениям, Ленинград, 1958.
11. K. Veselý, M. Kučera, Symposium Wiesbaden, Kurzmitteilung IVB3; Makromolek. Chem., в печати.
12. З. Махачек, И. Мейзлик, И. Пад, Международный Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, секция II, стр. 253.
13. R. G. W. Norrish, K. E. Russell, Trans. Faraday Soc., 48, 91, 1952.
14. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
15. D. C. Pepper, Quart. Revs., 8, 88, 1954.
16. P. H. Plesch, Cationic Polymerization, N. Y., Academii Press, 1953.
17. C. P. Brown, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1957, 3612.
18. N. Bjerrum, Kgl. danske selskab., 7; № 9, 1926.

19. R. M. Fuoss, C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1019, 1933; C. A. Kraus, J. Phys. Chem., 60, 129, 1956.
20. W. R. Longworth, P. H. Plesch, Symposium Wiesbaden Kurzmiteilung IIIA11.

Summary

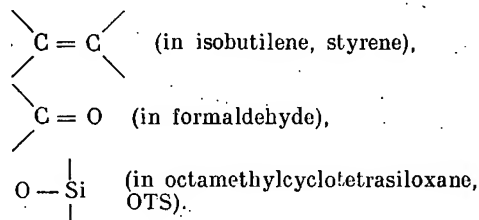
Detailed investigation into problems attending ionic polymerizations which has been carried out by a team of workers of the Institute of Macromolecular Chemistry in Brno over a period of several years gave us some fundamental knowledge elucidating the mechanism of these reactions.

In this lecture attention is devoted mainly to individual elementary reactions, especially those of chain growth taking place on a pair of ions, and termination.

Two mechanisms of chain growth are possible and are known to occur. Firstly, a gradual chain growth taking place at the ion pair (as is known in the case of «living polymers»), secondly a chain growth taking place at free ions.

The velocity of chain growth is controlled by a number of factors amongst which may be cited:

a) The type of the chemical bond in the monomer which undergoes cleavage during polymerization. In this respect the author correlates results of kinetic measurements (partly his own and partly other authors' data) relating to the following bonds



b) The size and type of ions forming the ion-pair. Here different anions are compared for their effects on the cationic polymerization of isobutylene and, similarly, different cations are compared for their effects on the anionic polymerization of OTS.

c) The ability of monomer to form complexes with the ion-pair at which growth occurs. During the anionic polymerization of OTS the free orbital of the Si atom of the monomer is directly engaged

in the dissociation of the terminal ion-pair $\sim \text{O}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$. The role of the aromatic nucleus in the polymerization of styrene falls within the same category.

More detailed data on the dissociation of ion pairs have been obtained by the study of electrical conductivities of catalyst — cocatalyst systems on the one hand and of systems involving monomer on the other. The study of electrical conductivities in the presence of a monomer was carried out in the anionic polymerization of OTS which is characterized by relatively low rates of polymerization. Here it was possible to prove the active part played by the monomer in the dissociation of the ion-pair at which chain growth takes place.

The termination reaction on the other hand is also influenced by a number of factors. Among the most important factors is the acidity (or basicity) of the growing ion which decides whether the actual step is one of transfer or termination. By way of an example one may draw the attention to the different behaviour of water on

the polymerization of the $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ bond on onehand, that of the $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ bond on the other.

The reactivity of the very strong cations $\sim\text{C}^+$ (of anions $\sim\text{C}^-$) is sufficient for even relatively strong bases (or acids) to add irreversibly. As an example one may show the action of various bases in the cationic polymerization of isobutylene and that of acids in the anionic polymerization of OTS.

In conclusion the author discusses absolute rates of the individual elementary reactions and refers to the new possibilities opened by the study of electrical conductivities of monomer-containing systems.

Résumé

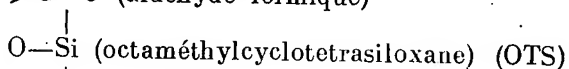
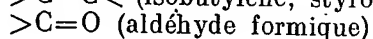
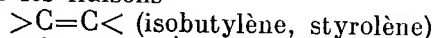
Les études effectuées pendant les dernières années sur le problème des polymérisations ioniques par le collectif des collaborateurs de l'Institut de Chimie Macromoléculaire à Brno nous ont fourni des données qui contribuent à notre connaissance du mécanisme de ces réactions.

Dans le compte-rendu l'attention est donnée aux réactions élémentaires individuelles, principalement au mécanisme de la croissance du couple ionique et au mécanisme de la terminaison.

Deux mécanismes sont possibles et connus pour la croissance de la chaîne. D'une part la croissance progressive du couple ionique, comme, par exemple, chez les polymères vifs et d'autre part la croissance en chaîne des ions libres.

La vitesse de la croissance de la chaîne est dominée par plusieurs facteurs comme par exemple:

a) Le type de la liaison chimique dans le monomère qui s'ouvre pendant la polymérisation. De ce point de vue on compare les résultats cinétiques de l'auteur et des autres auteurs en ce qui concerne les liaisons



b) La grandeur et le type des ions dans le couple ionique croissant. On compare les différents anions pendant la polymérisation cathionique du isobutylène et les différents cations pendant la polymérisation anionique du OTS.

c) La capacité du monomère de former un complexe avec ce couple ionique croissant. Pendant la polymérisation anionique du OTS le monomère, avec son orbite libre sur l'atome Si, est engagé dans la dissociation du couple ionique final $\sim\sim\sim\bar{O}K^+$. On peut classer dans la même catégorie le rôle du noyau aromatique pendant la polymérisation du styrolène.

Des données plus approchées sur la dissociation des couples ioniques ont été gagnées par l'étude de la conductibilité électrique d'une part dans le système catalyseur — cocatalyseur et d'autre part dans le système contenant le monomère. L'étude de la conductibilité électrique en présence du monomère a été exécutée chez la polymérisation anionique du OTS qui procède lentement. Par cette méthode on a pu démontrer la participation du monomère à la dissociation du couple ionique croissant.

La réaction de terminaison aussi est influencée par plusieurs facteurs. Le plus principal, c'est l'acidité (basicité) du ion croissant qui décide si c'est le transfert ou bien la terminaison qui a lieu. Comme un exemple on peut citer l'action différente de l'eau sur la polymérisation de la liaison $>C=C<$ et $>C=O$. La réactivité des cations très forts $\sim\sim\sim C^+$ (ou bien des anions $\sim\sim\sim C^-$) suffit pour que des bases (acides) relativement fortes puissent s'ajouter irréversiblement. Exemple: L'action des différentes bases pendant la polymérisation cathionique de l'isobutylène et des différents acides pendant la polymérisation anionique de OTS.

En conclusion on discute des grandeurs absolues des réactions élémentaires individuelles pendant la polymérisation ionique et on fait remarquer les possibilités ouvertes par la mesure de la conductibilité électrique en présence du monomère.

О РОЛИ НЕПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

З. Злама, А. Казда
(Чехословакия)

В прошлом году Окамура и Хигасимура [1] опубликовали статью, доказывающую, что два неполярных растворителя, бензол и CCl_4 , имеющие практически одинаковую диэлектрическую постоянную, различно влияют на катионную полимеризацию стирола. В число факторов, влияющих на ход полимеризации, необходимо, по мнению этих авторов, включить даже влияние структуры растворителя. Бензол является более удобным растворителем и обеспечивал, даже в смесях, более высокую скорость реакции, чем CCl_4 . При употреблении хлорбензола была достигнута более высокая скорость реакции, чем при употреблении хлороформа, хотя и в этом случае оба растворителя имеют одинаковые диэлектрические постоянные. Более высокая активность ароматических растворителей проявлялась в присутствии и в отсутствие сокатализаторов.

Такую пару неполярных растворителей, а именно гексан и бензол, исследовали и мы. Мы изучали, каким образом изменяется электропроводность растворов AlCl_3 в хлористом этиле, если хлористый этил постепенно заменять бензолом, и в другом опыте, гексаном. В растворах одинакового состава и в тех же самых условиях, как при измерении электропроводности, мы вели полимеризацию изобутилена и установили изменение молекулярного веса получаемого полимера в зависимости от состава раствора. В соответствии с нашими предыдущими данными [2] мы ожидали, что молекулярный вес образовавшегося полимера будет изменяться обратно электропроводности.

Рис. 1,а показывает изменение удельной электропроводности раствора AlCl_3 в хлористом этиле при $-78,5^\circ$, при постепенной замене хлористого этила бензолом. При прибавлении бензола удельная электропроводность повышается, как уже много лет

тому назад наблюдал Вертипорох [3]. В условиях наших опытов, при употреблении очень чистых исходных веществ, удельная электропроводность проходит через максимум при молярном соотношении $C_6H_6/AlCl_3$, приблизительно равном 400. При

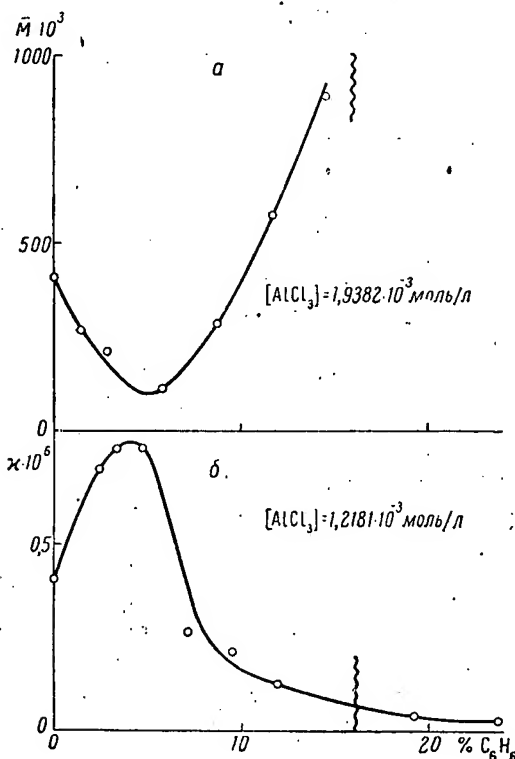


Рис. 1.

а: Зависимость молекулярного веса полиизобутилена, полученного полимеризацией в смеси хлористый этил — бензол при $-78,5^\circ$, от содержания бензола растворителе (% вес.). Катализатор — $AlCl_3$; б: Зависимость удельной электропроводности растворов $AlCl_3$ в смеси хлористый этил — бензол при $-78,5^\circ$ от содержания бензола в растворителе (% вес.).

содержании бензола около 16% в смеси результаты измерений становятся невоспроизводимыми, так как бензол вымораживается из изучаемого раствора. Бензол отличается от всех изучавшихся нами веществ, имевших в молекуле атомы N или O. Эти вещества реагировали с хлористым алюминием в малых молярных соотношениях, образуя комплексы. Однако необходимо

почти в 1000 раз повысить концентрацию бензола, чтобы проявилось его влияние на удельную электропроводность. Можно считать, что повышение электропроводности вызвано взаимодействием бензола с присутствующими комплексами, вследствие

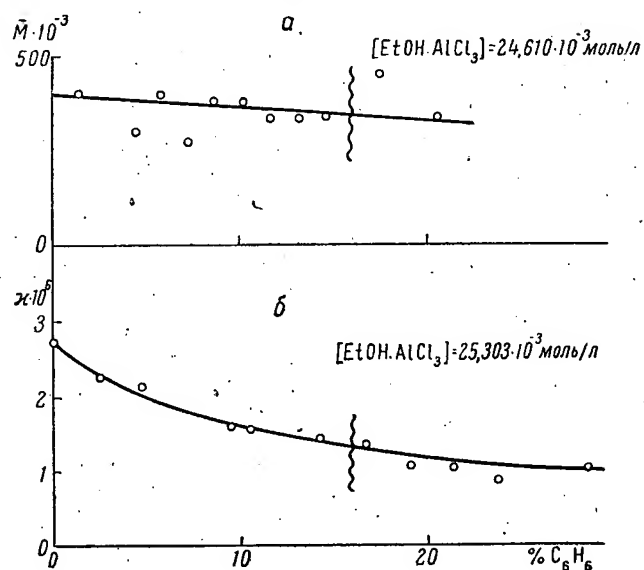


Рис. 2.

а: Зависимость молекулярного веса полиизобутилена, полученного полимеризацией в смеси хлористый этил+бензол при $-78,5^\circ$, от содержания бензола в растворителе (% вес). Катализатор: комплекс $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$. б: Зависимость удельной электропроводности растворов комплекса $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$ в смеси хлористый этил + бензол при $-78,5^\circ$ от содержания бензола в растворителе (% вес.).

чего возрастает число ионов. В следующей части кривой уже проявляется понижение диэлектрической постоянной среды при высоком содержании бензола в растворителе и кривая снижается.

Содержание бензола в растворителе зависит от молекулярного веса полиизобутилена (см. рис. 1,б). Кривая имеет предполагаемый ход и дает минимум, соответствующий максимуму на кривой электропроводности. Положения экстремальных точек не могут, конечно, точно совпадать, так как добавки мономерного изобутилена влияют на диэлектрические свойства растворителя при опытах по полимеризации. В области, в которой бензол вымораживается из раствора, опыты по полимеризации вообще невозпроизводимы, может быть, вследствие адсорбции катализатора на поверхности кристаллов.

Если в растворе хлористого этила растворить комплекс $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$, то влияние бензола на электропроводность и молекулярный вес полиизобутилена являются совсем другими, как показывает рис. 2, а, б.

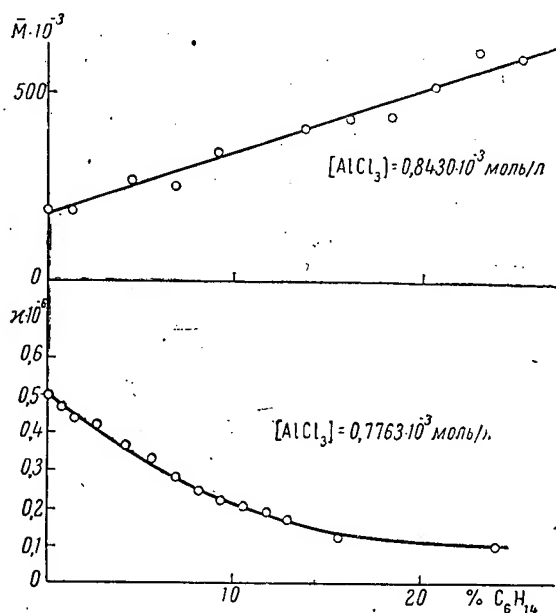


Рис. 3.

а: Зависимость молекулярного веса полиизобутилена, полученного полимеризацией в смеси хлористый этил + гексан при $-78,5^\circ$ от содержания гексана в растворителе (% вес.). Катализатор — комплекс $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$. б: Зависимость удельной электропроводности растворов комплекса $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$ в смеси хлористый этил + гексан при $-78,5^\circ$ от содержания гексана в растворителе (% вес.).

По данным Окамура и Хигасимура влияние бензола на скорость реакции одинаково в присутствии и в отсутствие сокатализатора. При измерении молекулярных весов оказалось, что кривые, полученные в присутствии и в отсутствие сокатализатора, имеют различный ход. Это доказывает, что при катионной полимеризации действие отдельных компонентов в значительной степени зависит от условий реакции. Можно считать, что различное влияние бензола вызвано его малой основностью, которая хотя и сравнима с основностью хлористого этила (вследствие чего бензол может конкурировать с хлористым этилом при реакции с AlCl_3), но не влияет уже в присутствии этилового

спирта с относительно высокой основностью. Электропроводность слабо ионизированного комплекса $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$ монотонно понижается при добавлении бензола и молекулярный вес полученного полиизобутилена практически не изменяется.

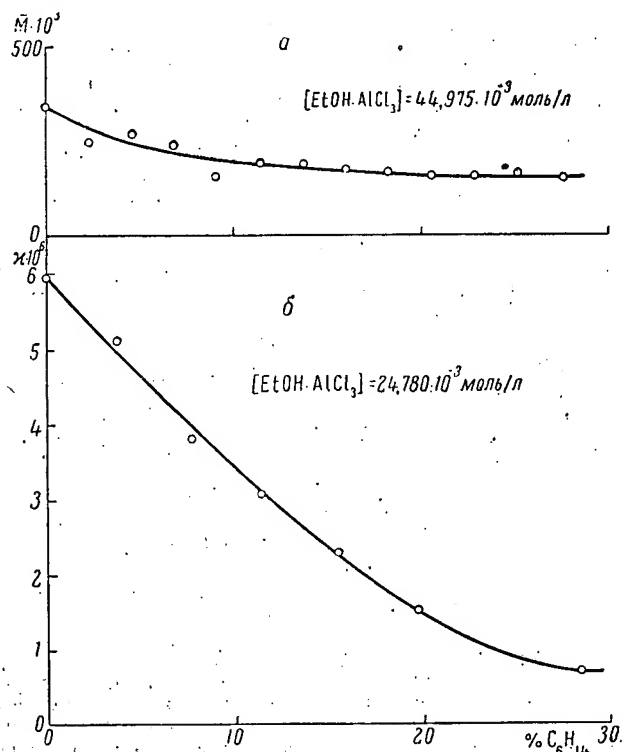


Рис. 4.

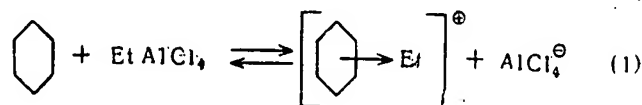
а: Зависимость молекулярного веса полиизобутилена, полученного полимеризацией в смеси хлористый этил — гексан при $-78,5^\circ$, от содержания гексана в растворителе (% вес.). Катализатор AlCl_3 . б: Зависимость удельной электропроводности растворов AlCl_3 в смеси хлористый этил + гексан при $-78,5^\circ$ от содержания гексана в растворителе (% вес.).

В присутствии комплекса $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$ различия между действием бензола и гексана не наблюдается. Электропроводность после добавления гексана монотонно понижается, молекулярный вес практически не изменяется.

Однако в отсутствие этилового спирта различие между гексаном и бензолом значительно, как показывает рис. 4. Электропроводность раствора AlCl_3 в хлористом этиле под влиянием добавки гексана понижается; в соответствии с этим молекулярный

вес полученного полимера повышается. Последний случай является интересным примером такого эффекта, при котором молекулярный вес полимера, образующегося в соответствии с катионным механизмом, повышается при понижении диэлектрической постоянной, что мы наблюдали также в случае смеси хлористый метил+этан. Нам кажется, что этот факт трудно объяснить на основании предположений о мономолекулярном обрыве цепи в концевой ионной паре, однако его можно легко объяснить, если принять во внимание предположение об обрыве цепи свободными анионами, число которых с понижением диэлектрической постоянной убывает.

В отличие от Окамура и Хигасимура мы считаем, что в реакционные схемы не следует включать дальнейшие «структурные влияния». При ионной полимеризации каждая присутствующая молекула ведет себя в соответствии со своей основностью и полярностью и от условий реакции зависит, какое из этих свойств будет сильнее влиять. Различное влияние бензола на электропроводность комплекса EtAlCl_2 и комплекса $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$ служит хорошим примером. Повышение электропроводности комплекса EtAlCl_2 можно объяснить реакцией



в которой бензол ведет себя в качестве донора электронов (т. е. проявляются его основные свойства). Если в растворе присутствует комплекс $\text{EtOH} \cdot \text{AlCl}_3$, то проявляются только диэлектрические свойства бензола и они вызывают падение удельной электропроводности, сказывающееся в понижении диэлектрической постоянной.

Гексан, не имеющий основных π -электронов, относится к обоим комплексам одинаково. Он понижает диэлектрическую постоянную среды и степень диссоциации.

Можно считать, что основные свойства ароматического ядра могут быть причиной неясностей в вопросе о том, требуют ли мономеры с ароматическим ядром в молекуле сокатализатора или нет, для того, чтобы полимеризоваться по катионному механизму. Кажется, что статьи Медведева и сотрудников [4] свидетельствуют об участии стирола и α -метилстирола в процессе инициирования. Довольно вероятно, что это участие становится возможным благодаря наличию ароматического ядра. Является ли стирол сам себе сокатализатором или нет? Мы полагаем, что для удачного ответа на этот вопрос не хватает

прежде всего общего определения значения «сокатализатор». Можно считать, что общие признаки ионных реакций надо вывести на основании изучения электрохимических процессов, происходящих в данных неводных растворителях. Эти электрохимические процессы или предшествуют собственно полимеризации, или протекают одновременно. Так как им до сих пор уделялось лишь небольшое внимание, то развитие общего толкования механизма и кинетики ионных полимеризаций совершается очень медленно.

Л и т е р а т у р а

1. S. Okamura, T. Higashimura, J. High, Polymer Chem. Japan, 16, 441, 1959.
2. Z. Zlamal, L. Ambroz, J. Polymer Sci., 29, 595; 1959; Z. Zlamal, L. Ambroz, K. Vesely, J. Polymer Sci., 24, 285, 1957.
3. Wertuporoch, Fiela, Z. phys. Chem., A 162, 398, 1932.
4. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 119, 90, 1958.

Summary

Comparison of changes in electrical conductivities and in molecular weights of polyisobutene produced in the medium studied shows that (similarly as with polar substances) non-polar substances also affect the course of the cationic polymerization of isobutene, in the first place through their influence on the ionization of the active complex. The difference between hexane and benzene — both having approximately the same dielectric constant — shows that π -electrons of the aromatic ring cause an increase of the specific conductivity of the system at low concentrations of the aromatic substance; only at higher concentrations of benzene is there a decrease in the specific conductivity induced by a decrease in the dielectric constant. The dependence of the molecular weight of polyisobutene on the content of non-polar substances is a mirror picture of the conductivity curve, which proves that the termination reaction in the case studied is a reaction involving free ions and not ion-pairs.

Résumé

La comparaison des conductivités électriques et des poids moléculaires du polyisobutylène formé dans le milieu étudié montre que les substances non-polaires aussi (comme d'ailleurs les

substances polaires) influencent la polymérisation cathionique de l'isobutylène par leur influence sur la ionisation du complex actif.

La différence entre l'hexane et le benzène, qui ont une constante diélectrique presque pareille, montre que les électrons- π du noyau aromatique, par leur interaction avec le complex actif provoquent une augmentation de la conductivité spécifique du système aux petites concentrations des substances aromatiques. Si l'on augmente la teneur en benzène, on apperçoit une diminution de la conductivité provoquée par l'abaissement de la constante diélectrique. La dépendence du poids moléculaire du polyisobutylène sur la teneur en substance nonpolaires est l'image en miroir de la courbe des conductivités, ce qui montre que la réaction de la terminaison dans le cas étudié est une réaction des ions libres et non des couples ioniques.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 21 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р. Михаил, Ж. Гершковичи
(Румыния)

Синтез эвтактических полимеров является новой областью, имеющей как практическое, так и теоретическое значение. Знания, получаемые в этой области, помогут непосредственно понимать и воспроизводить естественные процессы, протекающие с высокой стереоспецифичностью, и несимметричные синтезы.

В настоящее время известны разные системы полимеризации, дающие приблизительно одинаковые типы эвтактических полимеров.

Этот факт теперь экспериментально обоснован для достаточного числа мономеров (α -олефинов, диолефинов с сопряженными двойными связями виниловых эфиров, окисей олкиленов и т. д.) и катализаторов (металлоорганических соединений различного состава, окислов и т. д.) для вывода одного или нескольких общих актов, придающих стереорегулярность.

До настоящего времени были предложены разные механизмы, объясняющие образование эвтактических полимеров.

Радикальный механизм [1] основан на образовании алкилгалогенидов титана в результате реакции между галогенидами титана и алкилалюминием [2] и на возможности гомолитического разрыва связи $C - Ti$ [3].

В настоящее время известны радикальные реакции со стереоспецифическими элементами [4] и в определенных условиях были получены стереорегулярные полимеры с радикальным иницированием [5]. Радикальным механизмом была также объяснена полимеризация, идущая в присутствии полупроводников [6].

Были также предложены анионные механизмы для комплексных координационных катализаторов типа Циглера или катионные — для модифицированных катализаторов Фриделя —

Крафтса. Стереоспецифичность объясняется адсорбцией на поверхностях кристаллов или же образованием комплексов со свободной парой электронов мономера [7]. Интерпретация ионно-радикального механизма предполагает перемещение центра реакции и радикальное распространение реакции, происходящей в слое хемосорбированного мономера [8]. Показателем тот факт, что кинетический анализ не дает возможности различить эти ионные механизмы [9]. Описано течение реакции в хемосорбированном слое и предложены другие механизмы [10—12].

Все эти схемы, как и другие, дают лишь частичное решение вопроса, которое справедливо для определенных систем, но недостаточно для объяснения вариантов вышеуказанных процессов.

Кроме того, следует подчеркнуть высокую степень специфичности реакций, ведущих к образованию этактических полимеров. Изменения, происходящие с меньшим эффектом в других классах реакций, например перемещение одного атома металла в ароматическом соединении, вызывают в данном случае глубокие изменения [13, 14].

Развивая ранее предложенную концепцию [15], мы считаем, что стереоспецифическая полимеризация зависит от последовательно действующих факторов:

- на участке между реакционноспособной частью мономера и центром реакции, превышающем расстояние, характерное для переходного положения, необходимо такое расположение молекул, которое ведет к образованию стереорегулярного соединения;

- сам по себе акт присоединения мономера к растущей цепи должен быть типичной стереоспецифической, контролируемой пространственными факторами, реакцией;

- конечная фаза выделения выросшей молекулы из центра реакции и его восстановление должны происходить в условиях, контролируемых таким образом, чтобы присоединение новой молекулы мономера происходило с той же последовательностью.

Предварительная ориентация стереоспецифичного соединения тождественна селекции и предполагает существование потенциальных барьеров. Соответствующая энергия активации может быть создана в условиях, обуславливающих благоприятное энергетическое положение. Многообразие условий этого типа объясняет многообразие систем, ведущих к образованию этактических полимеров.

Ориентация может быть двумерной или трехмерной и происходить на макро- или же на микроповерхностях. Типичным примером является ориентированный рост олигопептидов на поверхности кварца [16]. Условиями, благоприятствующими объемной ориентации, может явиться в некоторых случаях «поверх-

ность» агломератов катализаторов, агломератов квазимолекулярных размеров [17].

Интересный способ объемной ориентации возникает при полимеризации с канальными комплексами [18].

Положение является более сложным в случае «чистых», однородных систем полимеризации, в которых невозможно выделить ориентирующие факторы вышеуказанных типов. В этих системах могут происходить явления интерференции между присоединенным мономером и последним или последними звеньями растущей цепи.

Различные скорости присоединения мономеров в различных структурах (стереоспецифическая полимеризация проверена также с кинетической точки зрения в условиях образования различных количеств атактического полимера) и осаждение стереорегулярного полимера в «плохих» растворителях могут сыграть роль в образовании эктактических полимеров [19].

Если это условие выполнено, может произойти стереоспецифическое присоединение, т. е. реакция, подобная другим известным реакциям, происходящим с высокой стереоспецифичностью. Для некоторых случаев, по всей вероятности, применимы модели Крама [20] и индукция образования нового несимметричного центра интерференции между заместителями мономера и конечным звеном полимера.

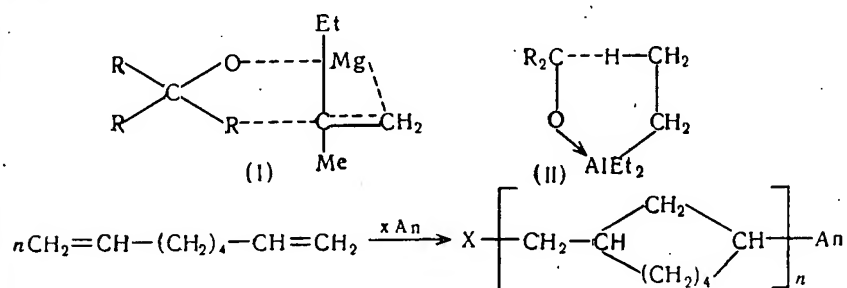
Так как большинство реакций происходит в присутствии некоторых солей переходных металлов (иногда в присутствии алкилов или алкилгалогенидов металлов с неполными *p*-орбитами), то высокая стереоспецифичность этих реакций могла бы объясняться циклической структурой переходного состояния. Это обозначает, что замещение тетраэдрических атомов тригональными ведет к росту степени планарности; здесь могут участвовать такие же элементы, какие участвуют в случае нуклеофильного присоединения к циклогексенильному катиону (с тремя тригональными атомами С).

Циклические комплексы образуются, например, между молекулой этилена и двумя молекулами алкилалюминия [21].

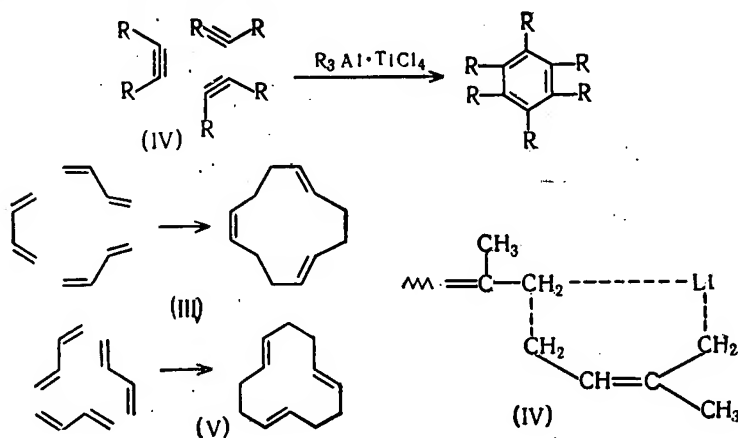
Существует интересное сходство между центральным этапом стереоспецифической полимеризации и реакцией присоединения типа 1,2 некоторых металлоорганических реагентов по месту двойной карбонильной или карбоксильной связи [22, 23] с пространственным контролем асимметрической индукции. Для присоединения соединения Гриньяра предложены циклические модели (I), [24] — так же, как и для реакции Меервайна—Пондорфа (II) [25].

По всей вероятности циклические структуры переходного типа возникают и при полимеризации высших α -диолефинов [26], для которых образование звеньев в конечном полимере

предполагает одновременное (или последовательное в том же переходном состоянии) наличие двух двойных связей в центре реакции (III), а также при полимеризации дизамещенных ацетиленов (IV) [28]. и сопряженных диолефинов (III), (V) [39].



Катализаторы другого типа также могут быть присоединены с образованием некоторых циклических структур, находящихся в переходном состоянии [13]. Литий, имеющий тенденцию к гибридизации орбит β и p допускает образование некоторых координационных комплексов, в которых перестановка связей, по мере изменения координат реакции, создает условия для присоединения типа 1,4 некоторых звеньев цис-изопрена (VI), [27].



Подобные модели могут быть предложены и для окисных катализаторов, имеющих на поверхности активные центры — по всей вероятности атомы переходных металлов, способные образовывать координационные комплексы (циклические). Только в связи с этим этапом можно говорить о радикальном или ионном механизме.

Последнее условие, придающее стереорегулярность полимеру, — это регенерация центра реакции (интерференция с последними звеньями цепи полимера, с образованием комплексов с молекулами полярного растворителя и т. д.) в условиях, позволяющих повторение ряда основных актов; от способа проведения реакции будет зависеть способ присоединения новой молекулы к мономеру и, следовательно, характеристика полимера: изотактический, синдиотактический и т. д.

Рассмотрение существующего до настоящего времени материала привело нас к заключению, что стереоспецифическая полимеризация может происходить только при общности вышеуказанных условий; последовательность: предварительная ориентация, стереоспецифическое присоединение — контролируемое выделение, обязательны для образования этактических полимеров. Центральный этап, основной, обуславливает образование стереоспецифического соединения. По всей вероятности, он протекает с возникновением циклических структур. Путем изучения родственных, более простых реакций, можно получить сведения, ведущие к более глубокому пониманию этого этапа.

Стереоспецифическая полимеризация

Координируемая реакцией	Этап	Факторы
$d_1 - d = d_{nc}$	Предварительная ориентация	Поверхность (кристаллическая, агрегатная и т. д.) Полимерная цепь Канальный комплекс Растворитель
$d_1 - d = d_{nc}$	Стереоспецифическое присоединение	Пространственный контроль Циклическое строение
$d_1 - d > d_{nc}$	Выделение	Растворитель

Примечание. $d_1 - d$ — расстояние между центром реакции и местом присоединения в мономере;
 d_{nc} — характеристическое расстояние переходного состояния.

Литература

1. C. D. Nenitescu, C. Huch, A. Huch, *Angew. Chem.*, **68**, 438, 1958.
2. C. Beermann, H. Bestian, *Angew. Chem.*, **71**, 618, 1959.
3. H. Hockstra, H. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1711, 1939.
4. P. Skell, R. G. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5997, 1958.
5. J. Fordham, Gordon Con., New London (N. Hamp., July 1958).
6. A. U. Topchiev, B. A. Krensel, A. I. Perelman, K. G. Miessero, *J. Polymer Sci.*, **34**, 129, 1959.
7. G. Natta, *J. Inorgand Nucl. Chem.*, **8**, 589, 1958.
8. H. N. Friendlander, K. Oita, *Industr. Engng Chem.*, **49**, 1885, 1957.
9. H. N. Friendlander, *J. Polymer Sci.*, **38**, 91, 1959.
10. J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, **36**, 275, 1959.
11. F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.*, **70**, 496, 1958.
12. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **71**, 623, 1959.
13. A. A. Morton, L. Taylor, *J. Polymer Sci.*, **38**, 7, 1959.
14. G. Natta, F. Danuse, D. Sianesi, *Makromolek. Chem.*, **28**, 253, 1958.
15. R. Mihail, *IUPAC Simp. Chem. Makromol. Wiesbaden*, oct. 1959.
16. H. Seifert, *Naturwissenschaften*, **46**, 261, 1959.
17. D. Kelley, A. Tobolsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1957, 1959.
18. T. F. Yen, *J. Polymer Sci.*, **38**, 272, 1959.
19. M. Szwarc, *Chemistry and Industry*, 1589, 1958.
20. D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2748, 1959.
21. M. Julia, *Compt. rend. Acad. Sci.*, **245**, 70, 1957.
22. S. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.*, 112, 1959.
23. H. H. Crommell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4702, 1959.
24. W. M. Folex, F. S. Welch, E. M. La Combe, H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2779, 1959.
25. G. Wittig, O. Bub, *Ann.*, **566**, 114, 1950.
26. C. S. Marvel, W. E. Garrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4737, 1959.
27. R. S. Stearns, L. F. Forman, 134 *ACS Natl. Meeting*, 1958.
28. B. Franzus, P. Canterimo, R. Wickliffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1514, 1959.

Summary

At present a number of different polymerization reactions is known that permit approximately the identical types of eutactic polymers to be obtained. This has found experimental confirmation for a sufficient number of monomers (α -olefines, conjugated diolefines, vinyl esters alkylene oxides, etc.) to lead to the conclusion that stereoregularity is based on a single or a few general acts.

The mechanisms proposed for the formation of stereoregular polymers, vi. radical, through alkyltitanium compounds,

(Nenicescu), semiconductor surface (Topchiev), or ionic (Natta, Furukawa), do not give a sufficiently general solution of the problem.

Whereas some authors do not take into account the ionic character of some types of polymerization reactions and the possibility of free rotation of the macroradical around the C — C axis with the substituents preserving their mutual, others neglect the fact that radical reactions are known, leading to the formation of stereospecific units.

Particularly useful is a generalization of the remarks concerning the steric control of unsymmetric induction (Kram). Stereospecific polymerization, or, to be more exact, the act or elementary acts leading to stereoregularity the molecules formed, should proceed just in the same manner as other stereospecific reactions.

The authors of the present report attempted to find common elements between the different reaction mechanism leading to the formation of eutactic polymers.

Résumé

On connaît, à l'heure actuelle divers systèmes de polymérisation qui conduisent approximativement aux mêmes types de polymères eutactiques.

Cette constatation est aujourd'hui basée sur l'expérience pour un nombre suffisant de monomères (α -oléfinés, dioléfinés conjugués, éthers vinyliques, oxydes d'alcoylène, etc.) et de catalyseurs (composés organométalliques de composition variable, oxydes, etc.) afin que s'impose la conclusion d'un ou de plusieurs actes communs qui impriment la stéréorégularité.

Jusqu'à présent, on a proposé des mécanismes allant du mécanisme radicalaire (soit par des alcoyles de titane (Nenitzesco) soit par des surfaces de semiconducteurs (Topchiev), jusqu'aux mécanismes ioniques (Natta, Furukawa). Ces mécanismes proposent des solutions partielles, insuffisamment générales pour expliquer la diversité de conditions mentionnée ci-dessus. Alors que les premiers mécanismes ne tiennent pas compte du caractère ionique, admis par plusieurs auteurs pour certaines polymérisations, et de la possibilité de libre rotation autour de l'axe C — C pour un macroradical, avec disposition statistique des substituants, les autres mécanismes négligent le fait qu'on connaît aujourd'hui des réactions radicalaires avec des éléments de stéréospécificité. La généralisation des observations concernant le contrôle stérique de l'induction asymétrique (Cram) est particu-

lièrement utile. La polymérisation stéréospécifique ou plus précisément l'acte ou les actes élémentaires qui confèrent la stéréorégularité aux molécules résultantes, doit se dérouler de la même manière que d'autres réactions stéréospécifiques.

Selon le point de vue exposé dans ce référé, on cherche à trouver les éléments communs aux systèmes variés de réaction conduisant aux polymères eutactiques.

En premier lieu, pour une distance entre les centres de réaction supérieure à celle caractéristique de l'état de transition, est nécessaire une prédisposition des molécules pour un couplage stéréorégulier. Cette préorientation peut être effectuée à l'aide de divers facteurs comme des microsurfaces ou des surfaces cristallines, comme l'hétérogénéité du système (parfois la polymérisation se déroule stéréospécifiquement dans de «mauvais» solvants pour le polymère eutactique formé), comme la chaîne elle-même déjà formée du polymère, etc.

L'acte proprement dit d'addition stéréorégulière du monomère à la chaîne doit être une réaction stéréospécifique typique, qui se déroule conformément aux lois de ce type de réaction. On peut supposer que l'addition a lieu par formation de complexes pour lesquels on peut formuler des structures cycliques à 5 ou 6 atomes. Il faut que l'on puisse vérifier sur les modèles respectifs le contrôle stérique et que l'on y applique des éléments d'analyse conformationnelle.

Enfin, la phase finale du dégagement de la molécule accrue du centre de réaction et de la régénération de ce dernier doit avoir lieu dans des conditions contrôlées de telle sorte que l'addition d'une nouvelle molécule de monomère puisse se dérouler dans la même séquence d'actes stéréoréguliers.

Conformément aux principes énoncés précédemment, on interprète les faits expérimentaux existant et l'on propose des modèles pour l'obtention de polymères eutactiques dans les systèmes variés mentionnés.

DATA TO THE REACTION KINETICS OF THE ZIEGLER'S CATALYSTS

A. Simon, G. Ghymes

(Hungary)

The purpose of our work on the Ziegler's polymerization [1] was to investigate the forming processes and composition of the catalysts as well as the kinetics of the polymerization and to determine the relation between them [2—5].

Here we want to present our investigations in connection with the reaction and polymerizing effect of the most effective and well-known catalyst-group, the aluminium triethyl $[\text{Al}(\text{Et})_3]$, diethyl aluminium-chloride $[\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}]$ and monoethyl aluminium dichloride $[\text{AlEtCl}_2]$, as one component and titanium tetrachloride as the other component. These reactions have been investigated by many authors and their mechanism is subject to many discussions all over the world [6—17]. Our investigations may be justified by the assumption that the discrepancies between these three variations may give some indication with regard to the essential character of the reactions.

Experimental part

Polymerization with catalysts prepared with $\text{Al}(\text{Et})_3$, AlEt_2Cl and AlEtCl_2 , respectively

In order to secure isothermal conditions a film-reactor was used in our investigations on the polymerization [5]. Measurements of the total rate of the polymerization were carried out with the dynamical method. At the investigation of the reaction rate remarkable differences appeared in the effect of the catalyst complex prepared of this three kinds of aluminium alkyl, especially at the determination of the effect of the molecular ratio of the catalyst components. With the catalysts $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$ the total rate of the polymerization decreases to the value $\text{Al/Ti} = 2,8$ when the mole ratio is increased, no change can, however, be observed with mole ratios higher than 2,8 (Fig. 1). With mole ratios of Al/Ti

higher than one, a small inflexion occurs at the initial section of the curve which increases when the mole ratio rises.

With catalysts prepared with $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$ the effect of the change in the mole ratio was found to have another character [Fig. 2]. With a mole ratio smaller than 1 an insignificant

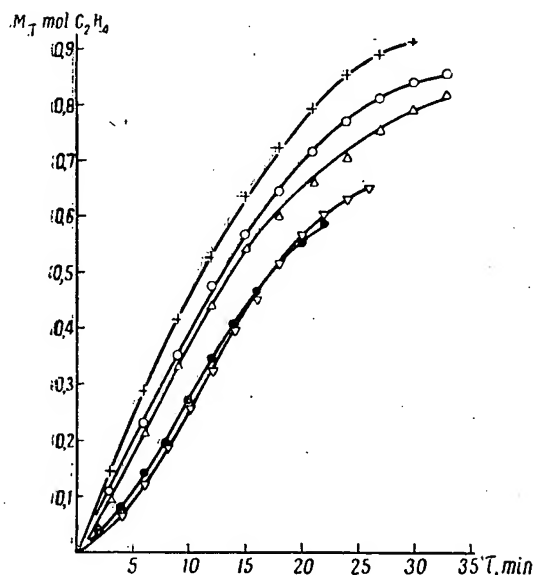


Fig. 1. Rate of polymerization of the ethylene with catalysts $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$ prepared with different mole ratios

Mole ratio Al/Ti : + — 0,7, \circ — 1,0, \triangle — 1,4, \bullet — 2,8 ∇ — 4,0

and very slow polymerization takes place. With $\text{Al/Ti} = 1$ in the rate of the polymerization a sudden increase is observable relative to that before, though the sharp break in the initial section of the curve refers to an induction period. With the further increase of the mole ratio a rise in the polymerization rate appears and the induction period (inflexion of the curve) disappears. With the mole ratio 2,8 a maximum is shown in the polymerization rate, above this ratio it decreases a little.

The catalyst $\text{AlEtCl}_2 - \text{TiCl}_4$ polymerizes ethylene too, since, however, only a very slow polymerization takes place, the above method can not be employed for exact measurements of the discrepancies.

The aging time of the catalyst, — i. e. the time which passes after the components had been mixed and the polymerization began — does not exert any perceptible effect on the rate of

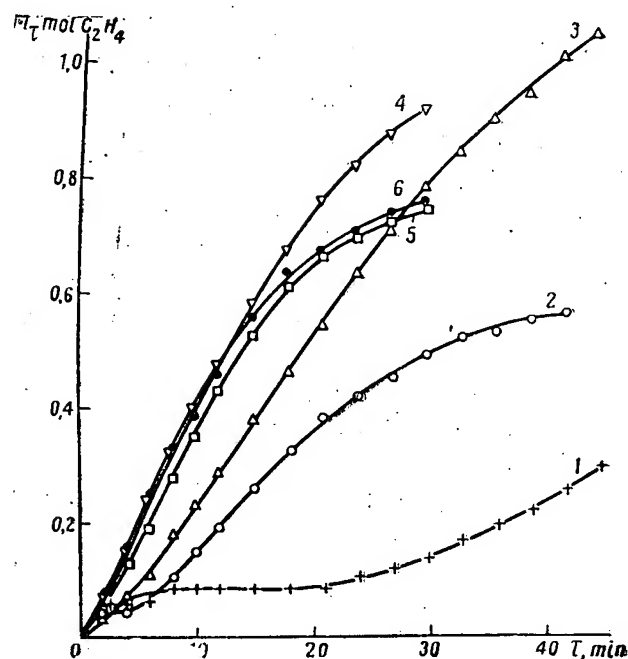


Fig. 2. Rate of polymerization of the ethylene with catalysts $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$ prepared with different mole ratios
Mole ratio Al/Ti : 1 - 0.85, 2 - 1.0, 3 - 1.4, 4 - 2.8, 5 - 4.0, 6 - 5.0

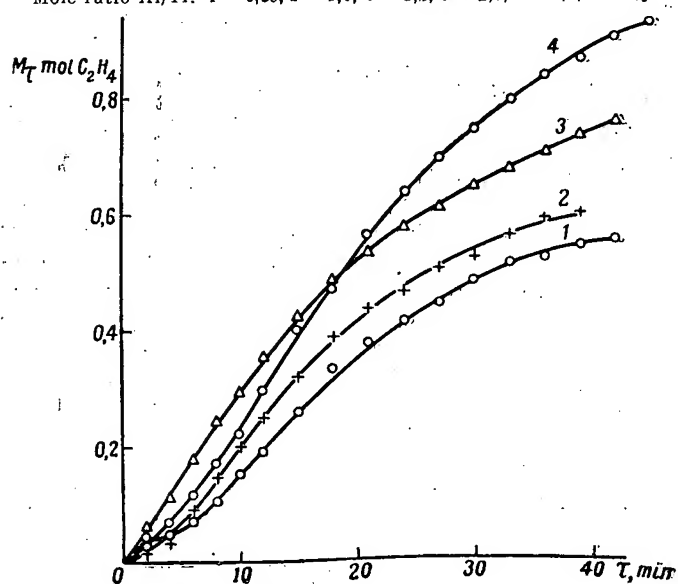


Fig. 3. Effect of aging time of the catalyst $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$ on the rate of the polymerization of ethylene.
Aging time (min.) 1 - 2, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 25.

polymerization with catalysts prepared with AlEt_3 . However, a considerable influence could be observed with catalysts prepared with AlEt_2Cl and a still higher one in case of AlEtCl_2 , thus the forming process of the catalyst slows down, when the chlorine contents of the metal alkyl components is increased. At the polymerization with the catalyst $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$ with the mole ratio $\text{Al/Ti} = 1$ a sharp break is still observable after an aging time of two minutes; by augmenting the aging time this break disappears and also a considerable increase in the polymerization rate occurs (Fig. 3). With the catalyst $\text{AlEtCl}_2 - \text{TiCl}_4$ the polymerization took place only after an aging time of two hours, and even after an aging time of 23 hours, no process rate measurable by dynamical methods could be obtained, although the amount of the end products had increased.

Investigations of catalysts prepared with AlEt_3 , AlEt_2Cl and AlEtCl_2 , respectively

The results of our investigations on polymerization indicate that, dependent on the aluminium alkyl applied, a considerable discrepancy between the composition and the structure of catalysts

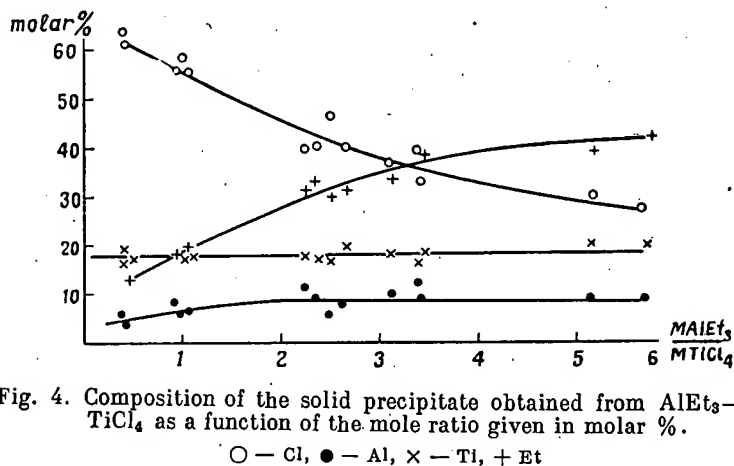


Fig. 4. Composition of the solid precipitate obtained from $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$ as a function of the mole ratio given in molar %.

○ — Cl, ● — Al, × — Ti, + Et

prepared with aluminium triethyl and aluminium ethyl chlorides, respectively, must occur. Our former works [3, 4] deal with the composition of the solid precipitate obtained from $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$ and its forming processes. At the determination of the composition of catalysts obtained with AlEt_2Cl , respectively AlEtCl_2 and TiCl_4 the same methods had been applied as with the former type of catalyst, with the difference, that the mixture was allowed

to stand 24 hours after the components AlEtCl_2 — TiCl_4 had been mixed.

Depending on the mole ratio the composition of the catalyst prepared with AlEt_3 — TiCl_4 proved to be altered, and became only stable above the mole ratio of 3,0 (Fig. 4).

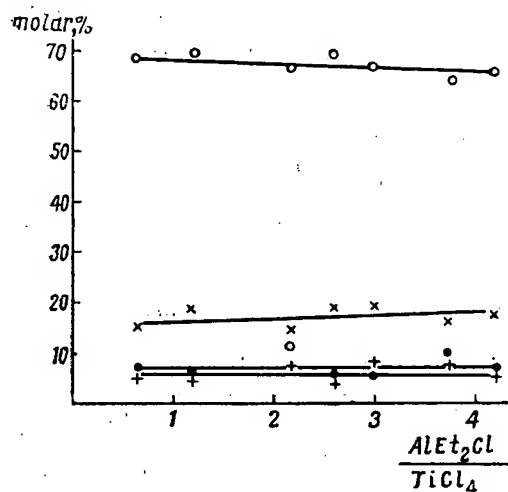


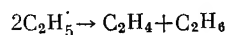
Fig. 5. Composition of the solid precipitate obtained from AlEt_2Cl — TiCl_4 as a function of the mole ratio given in molar %.

○ — Cl, ● — Al, × — Ti, + Et

The composition of the solid precipitate obtained from the components AlEt_2Cl — TiCl_4 is stable in the interval of the mole ratio 0,3—4,1 of Al/Ti and its total formula has been found to be $\text{Al}_2\text{Ti}_5\text{Cl}_{19}\text{Et}_2$ (Fig. 5).

The composition of the catalyst obtained with the reaction of AlEtCl_2 — TiCl_4 was found to be stable as the equimolar addition of the components and also independent of the initial mole ratio of the components (Fig. 6).

When the components of the catalyst are mixed, not only a solid precipitate is obtained but also gas is developed. In our former work [3, 4] the gas developing process has been treated in case of AlEt_3 . At the catalyst formation with both the AlEt_2Cl and AlEtCl_2 , the amount of the developed gas increases within the mole ratio 0—1 and becomes stable at mole ratios higher than 1 (Fig. 7). As it is well known, the gas development occurs from the disproportionation of the ethyl radical relieved at the reduction of the titanium halide:



The greater part of the formed ethylene polymerizes immediately, in this way the double amount of the gas experimentally determined is corresponding to the ethyl radicals formed in the primary reaction.

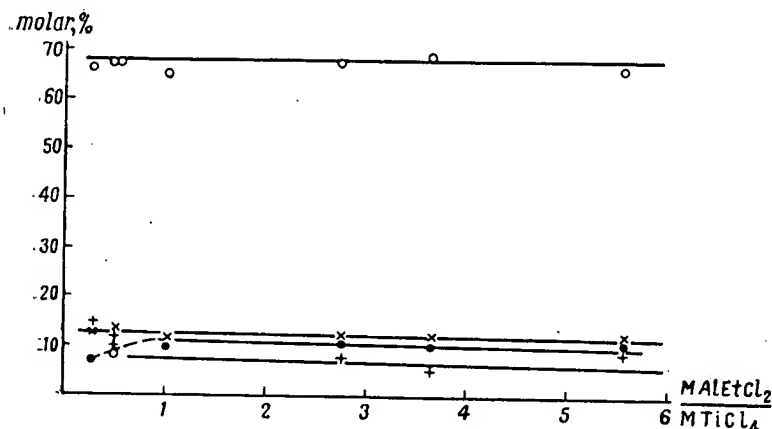
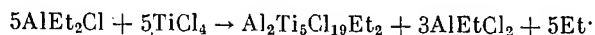


Fig. 6. Composition of the solid precipitate obtained from $\text{AlEtCl}_2 - \text{TiCl}_4$ as a function of the mole ratio given in molar %.

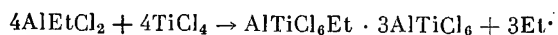
○ — Cl, ● — Al, × — Ti, + — Et.

According to Fig. 7, with the mole ratio $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4 = 1$ the obtained gas proved to be 0,5 mole/mole TiCl_4 , the total process may thus be given as the ratio of 1 mole Et/mole TiCl_4 :



The equation satisfies the experimental data. In the case of AlEt_2Cl , if the mole ratio is different from one, one of the component is present in excess.

At the complex formation of $\text{AlEtCl}_2 - \text{TiCl}_4$ with $\text{Al}/\text{Ti} = 1$ the measured amount of the gas was found to be 0,37 mole gas/mole TiCl_4 . In the same way as before we may calculate with the ratio 0,74 mole Et/mole TiCl_4 :



The valency state of the titanium in the precipitate of the complex is corresponding to the values obtained in former measurements of reductions [2, 3], according to which with AlEt_2Cl the total amount of the titanium is reduced to Ti^{3+} . This is the case with AlEtCl_2 too, where, corresponding to the development of gas, 80% of Ti^{3+} are obtained.

Natta and his coworkers [18] give a description of catalyst with a composition similar to that obtained in the reaction of $\text{AlEtCl}_2 - \text{TiCl}_4$ which they gained in the presence of AlCl_3 and C_6H_6 from metal Al and TiCl_4 . Not only the composition but also the polymerizing properties of this compound were similar to that mentioned above.

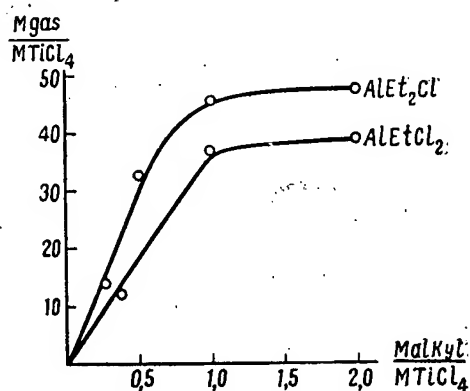


Fig. 7. Amount of gas formed when $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$, and $\text{AlEtCl}_2 - \text{TiCl}_4$, respectively, are mixed, given in molar % referred to the component TiCl_4 .

Discussion of experimental results

A comparison of the catalysts prepared with three kinds of aluminium alkyl shows a considerable discrepancy between the catalysts obtained with triethyl aluminium and diethyl aluminium chloride, and monoethyl aluminium dichloride, respectively.

When the catalysts are prepared from $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$ all molar ratios in the value range of 0.7—3.0 are corresponding to other complex structures. With regard to stability and activity these complex structures show a transition between each other. On the basis of analytical and kinetical measurements the following structures may be attributed to the catalyst complexes as a function of the mole ratio Al/Ti [5] (p. 317).

At the discussion of the two border cases it becomes obvious that, according to the mole ratio 3.0, the complex (1) contains the regular ionic bond of the aluminium alkyl anion and the chlorine-titanium cation which, being built into the crystal lattice of TiCl_4 , also is preparable as a stable compound in solid state [19]. The activity of the complex was found to be relatively small, since the monomer being less polarized by the ionic association.

Mole ratio Al/Ti	Total formula	Structure	
3,0	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_3\text{R}_4$	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \vdots \\ (\text{Cl}:\text{Ti})^{+-}(\text{R}:\text{Al}:\text{R}) \\ \vdots \\ \text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2$	(I)
2,5	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_4\text{R}_3$	$\left[\begin{array}{c} \delta(+)\quad\quad\text{R}\delta(-) \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{Cl}:\text{Ti}:\text{Cl}:\text{Al}:\text{R} \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2$	(II)
2,0	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_5\text{R}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}:\delta(-)\quad\delta(+)\quad\text{R} \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{Ti}:\text{Cl}:\text{Al}:\text{R} \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{Cl}:\quad\quad\text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2$	(III)
1,0	$\text{AlTi}_4\text{Cl}_{12}\text{R}_2$	$\begin{array}{c} \delta(-) + \delta(-) \\ (\text{TiCl}_3)_2 \text{AlR}_2(\text{TiCl}_3)_2 \end{array}$	(IV)

The other border case of the column is complex (IV) in which on the places of the relative electron densification of the Cl Atoms the cation $(\text{AlR}_2)^+$ is bound to the crystal lattice of the TiCl_3 by a labile bond. This loosely bound $(\text{AlR}_2)^+$ ion results a considerable activity in solutions.

The catalysts $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$ and probably also $\text{AlEtCl}_2 - \text{TiCl}_4$ — contrary to the catalyst $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$ — cause an increase in the polymerization rate with growing mole ratio Al/Ti. Since the growing mole ratio of Al/Ti causes the amount of the free metal alkyl in both cases to rise, the increase of the rate may be attributed to two effects: on the one hand, by the excess of the present metal alkyl the formation of the catalyst is accelerated and causes the same effect as a catalyst with longer aging time; on the other hand, by the reaction of the metal alkyl compounds being present in excess in the solution and the monomer, the chain growth is promoted.

References

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541, 1955.
2. L. Kovács, A. Simon, Gy. Ghymes, L. Kollár, *Magyar Kém. lapja*, **13**, 180, 1958.
3. A. Simon, L. Kovács, Gy. Dezsényi, D. Lehoczky, *J. Prikl. Chimii*, **32**, 2541, 1959.
4. A. Simon, L. Kovács, L. Kollár, Gy. Dezsényi, *Monatsh. Chem.*, **90**, 443, 1959.
5. Gy. Ghymes, A. Simon, I. Andor, *Monatsh. Chem.*, under press.
6. H. N. Friedländer, K. Oita, *Industr. Engng. Chem.*, **49**, 1885, 1957.

7. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gaz. Chim. ital.*, **87**, 549, 1957.
8. A. Orzechowsky, *Plastics*, **23**, 346, 1958.
9. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gaz. chim. ital.*, **88**, 219, 1958.
10. E. J. Badin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6545, 1958.
11. F. Patat, H. J. Sinn, *Angew. Chem.*, **70**, 496, 1958.
12. D. B. Ludlum, A. W. Anderson, C. E. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1380, 1958.
13. H. Uelzmann, *J. Polymer Sci.*, **32**, 457, 1958.
14. A. G. Pozamantir, A. A. Korotkov, I. S. Lishanskij, *Visokomol. Soed.*, **1**, 1207, 1959.
15. E. P. Tepenicina, M. I. Farberov, A. M. Kutin, G. F. Levskaja, *Visokomol. Soed.*, **1**, 1148, 1959.
16. M. L. Cooper, J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 795, 1959.
17. A. Malatesta, *Can. J. Chem.*, **37**, 1176, 1959.
18. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, *Gaz. chim. ital.*, **89**, 2065, 1959.
19. A. Simon, Gy. Ghyms, S. G6r-Nagy, *Magyar kém. folyóirat*, under press.

Автореферат

Целью нашей работы было изучение процесса образования, состава катализатора и кинетики полимеризации по Циглеру, а также выявление зависимости между ними.

При изучении скорости реакции наблюдалось большое различие между двумя видами каталитических комплексов, полученных из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с TiCl_4 , особенно при исследовании влияния молярного соотношения компонентов катализатора. Увеличение молярного соотношения уменьшает скорость полимеризации для катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ и увеличивает ее для катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$.

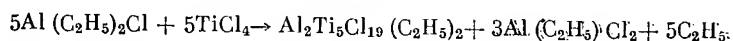
Процесс образования катализатора, полученного из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, значительно медленнее, чем в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Если катализатор получен из диэтилалюминийхлорида, то общая скорость полимеризации показывает значительную зависимость от времени хранения катализатора, то есть от времени, прошедшего с момента смешения компонентов до начала полимеризации. При использовании катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ найдено, что время хранения не играет такой большой роли.

Состав катализатора, образующегося с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, меняется в зависимости от молярного соотношения компонентов и становится стабильным лишь при молярном соотношении выше 3.

Состав твердого осадка, полученного из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$, постоянен в интервале молярных соотношений 0,3—1,1 для Al/Ti и его общая формула $\text{Al}_2\text{Ti}_5\text{Cl}_{19}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

В противоположность катализатору, полученному с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ его состав может быть описан с помощью простого

уравнения следующим образом:



Справедливость этого уравнения подтверждается соответствием количества образовавшегося газа со стехиометрическим количеством образующихся этильных радикалов, а также количеством восстановленного титана. Доказательством является то, что при применении катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$ реакция происходит только при эквимолекулярных соотношениях компонентов.

Состав твердой фазы катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ зависит от того, как прибавляли металлоорганический компонент во время образования катализатора — сразу или по частям. В соответствии с этим изменение состава катализатора, полученного из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, как функции молярного соотношения Al/Ti не является результатом равновесной реакции.

Если катализатор образуется из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 , то каждое молярное соотношение в пределах 0,7—3 соответствует другому составу и, тем самым, иной структуре комплекса. Между собой эти комплексные структуры образуют переходные состояния, отличные как по устойчивости, так и по активности. На основании кинетических и аналитических измерений, как функции молярных соотношений Al/Ti предложены следующие структуры комплексов катализатора:

Молярное соотношение	Общая формула	Структура
3,0	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \vdots \\ (\text{Cl}:\text{Ti})^{+-}(\text{R}:\text{Al}:\text{R}) \\ \vdots \\ \text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2 \quad (\text{I})$
2,5	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\left[\begin{array}{c} \delta(+)\quad\quad\quad\text{R}\delta(-) \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{Cl}:\text{Ti}:\text{Cl}:\text{Al} \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2 \quad (\text{II})$
2,0	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}:\delta(-)\quad\delta(+)\quad\quad\quad\text{R} \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{Ti}:\text{Cl}:\text{Al}:\text{R} \\ \vdots\quad\quad\quad\vdots\quad\quad\quad\vdots \\ \text{Cl}:\quad\quad\quad\text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2 \quad (\text{III})$
1,0	$\text{AlTi}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\left[\begin{array}{c} \delta(-)\quad\quad\quad\delta(-) \\ (\text{TiCl}_3)_2\text{AlR}_2(\text{TiCl}_3) \end{array} \right] \quad (\text{IV})$

В комплексах I—IV сила связи между частицами с разными зарядами показывает переход из устойчивой ионной связи в подвижную семиполярную связь. Найдено, что разница в этой силе связи и измеренной скорости полимеризации хорошо совпадают.

Résumé

Le but de notre travail consistait à l'étude du processus de formation, de la composition des catalyseurs et de la cinétique de polymérisation selon Ziegler de même que la révélation de la relation entre eux.

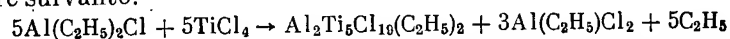
Au cours de l'étude de la vitesse de réaction on observait une grande différence entre deux espèces des complexes catalytiques, obtenus à partir d' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ou $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ avec TiCl_4 surtout à l'étude de l'influence de rapport molaire des constituants de catalyseur. L'accroissement du rapport molaire diminue la vitesse de polymérisation pour le catalyseur $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ et l'augmente pour le catalyseur $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$.

Le processus de formation du catalyseur obtenu à partir $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ est beaucoup plus lent que dans le cas d' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Si le catalyseur est obtenu, à partir d' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, la vitesse générale de polymérisation montre une dépendance sensible par rapport au temps du stockage de catalyseur c'est-à-dire par rapport au temps depuis le moment du mélange des constituants avant le début de polymérisation. Pour le catalyseur $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ on trouve que la durée de conservation ne joue pas de rôle si important.

La composition de catalyseur, formé avec le $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ varie suivant le rapport molaire des constituants et devient stable seulement au rapport molaire supérieur à 3.

La composition d'un résidu solide obtenu du $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$ est constante entre les relations molaires 0,3—1,1 pour Al/Ti et sa formule générale $\text{Al}_2\text{Ti}_5\text{Cl}_{19}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Par contre avec le catalyseur obtenu pour $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sa composition peut être décrite à l'aide d'une simple équation d'une manière suivante.



La justice de cette équation est confirmée par la correspondance d'une quantité de gaz formé à une quantité stœchiométrique de radicaux éthyliques qui se forment aussi due par une quantité de titane réduit. La preuve en est le fait qu'avec le catalyseur $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ la réaction ne s'effectue que dans le cas où des rapports des constituants sont équimoléculaires.

La composition de phase solide du catalyseur $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ dépend du fait, si l'on ajoutait le constituant organométallique, pendant la formation du catalyseur, à la fois ou en parties. Conformément à cela le changement de la composition de catalyseur, obtenu à partir du $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ comme fonction du rapport molaire Al/Ti , n'est pas le résultat de réaction d'équilibre.

Si le catalyseur se forme du $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et TiCl_4 , chaque rapport molaire en limites 0,7—3 correspond à une autre compo-

tion et ainsi à une autre structure de complexe. Ces structures complexes forment entre elles-mêmes des états de transfert qui se distinguent par leur stabilité ainsi que par leur réactivité. Sur la base des mesures cinétiques et analytiques comme fonctions des rapports molaires Al/Ti ont été proposé les structures suivantes de catalyseur complexe:

Rapport molaire	Formule générale	Structure	
3,0	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{Cl} \vdots \text{Ti} \text{---} (\text{R} \vdots \text{Al} \vdots \text{R}) \\ \text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2$	(I)
2,5	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\left[\begin{array}{c} \delta(+)\quad \text{R}\delta(-) \\ \text{Cl} \vdots \text{Ti} \vdots \text{Cl} \vdots \text{Al} \vdots \\ \text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2$	(II)
2,0	$\text{AlTi}_2\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \vdots \delta(-) \quad \delta(+)\text{R} \\ \text{Ti} \vdots \text{Cl} \vdots \text{Al} \vdots \text{R} \\ \text{Cl} \vdots \quad \text{R} \end{array} \right] \cdot \text{TiCl}_2$	(III)
1,0	$\text{AlTi}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\left[\begin{array}{c} \delta(-) \quad + \quad \delta(-) \\ (\text{TiCl}_3)_2 \text{AlR}_2(\text{TiCl}_3) \end{array} \right]$	(IV)

■ Dans les complexes I—IV la force de liaison les particules portant diverses charges montre le transfert d'une liaison ionique stable en liaison semipolaire mobile. On trouve que le différences entre cette force de liaison et une vitesse de polymérisation mesurée coïncident bien.

КИНЕТИКА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

О. Вихтерле, М. Марек, И. Трекова
(Чехословакия)

Мы приведем обзор результатов, полученных при изучении кинетики изотермической полимеризации изобутилена в растворе в гексане, при использовании системы нерастворимых катализаторов, описанной раньше [1].

Характеристика катализатора

Нерастворимый комплекс алкоголята Al, насыщенный BF_3 , можно хранить без доступа влаги при комнатной температуре в течение нескольких недель, причем активность катализатора, образующегося при прибавлении TiCl_4 , не меняется. Однако после прибавления TiCl_4 катализатор, хранившийся при температуре около 20° , темнеет и в течение 5 дней полностью теряет активность. В пределах погрешностей опыта, которые при определении начальных скоростей и молекулярных весов колеблются в пределах $\pm 5\%$, активность свежеприготовленного катализатора оставалась постоянной в течение приблизительно одной недели при хранении при 0° , и только по прошествии более длительного срока можно было наблюдать снижение активности.

Влияние соотношения составных частей катализатора (Al : Ti)

Зависимость начальной скорости полимеризации от соотношения между TiCl_4 и нерастворимым Al-комплексом изображена на рис. 1. Излом кривой отвечает критическому молярному отношению Ti : Al, которое составляет 0,25. При отношении Ti : Al, равном 0,25, скорость полимеризации про-

порциональна концентрации $[Ti]$ при $[Al] = \text{const}$, и можно писать:

$$R_p = k [Ti] [Al] = \text{const.}$$

Если молярное отношение $Ti : Al > 0,25$, то с повышением концентрации $TiCl_4$ при постоянной концентрации Al скорость полимеризации уже не повышается. При одинаковом составе катализатора начальная скорость полимеризации прямо пропорциональна его количеству [1]. Можно предполагать, что

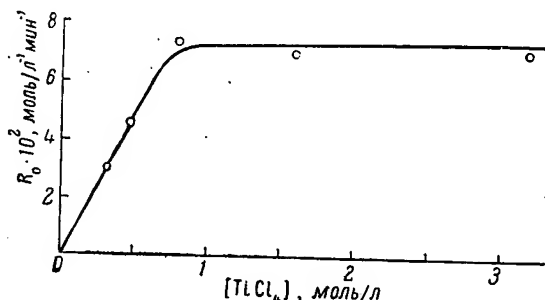


Рис. 1. Влияние $[TiCl_4]$ на скорость полимеризации при постоянном количестве Al .

$[M]_0 = 10\%$, $[Al] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $t = 0^\circ \text{C}$

при отношении $Ti : Al > 0,25$ скорость будет прямо пропорциональна количеству приданного Al без учета общего содержания $TiCl_4$.

Тот факт, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора, а молекулярный вес остается постоянным, указывает лишь на то, что при разной концентрации катализатора поведение отдельных активных центров не изменяется и что в реакции непосредственно не участвуют составные части катализатора, растворимые в углеводородной фазе, в особенности $TiCl_4$.

Чтобы выяснить, является ли активация катализатора хлористым титаном мгновенной реакцией, были проведены опыты, при которых мы сравнивали начальные скорости полимеризации изобутилена и молекулярные веса в одинаковых условиях, причем изменяли лишь последовательность, в которой вводили отдельные компоненты реакции:

- 1) Прибавлены предварительно смешанные Al -комплекс и $TiCl_4$, которые перед этим выдерживали 24 часа при 0° .
- 2) Сначала прибавлен к раствору мономера один Al -комплекс, а полимеризация начата потом после введения $TiCl_4$.

3) Сначала к реакционной смеси прибавлен TiCl_4 , причем полимеризации практически не наблюдалось и она началась только после прибавления Al -комплекса.

На основании приблизительно одинаковых начальных скоростей полимеризации во всех трех случаях можно сделать вывод, что установление равновесия между Al -комплексом и TiCl_4 должно происходить значительно быстрее, чем иницирование и практически оно устанавливается мгновенно после смешения. Весьма вероятно, что и молекулярный вес также не зависит от порядка прибавления компонентов катализатора.

Влияние температуры

Влияние температуры на скорость полимеризации показано на рис. 2. С понижением температуры скорость полимеризации падает. Общая энергия активации, измеренная в интервале

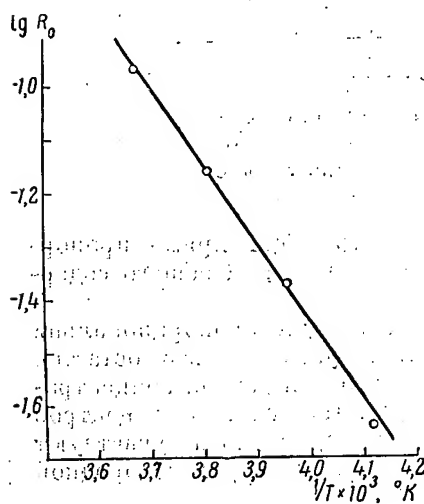


Рис. 2. Влияние температуры на скорость полимеризации.
 $[M] = 10\%$, $[Al] = 3.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $Ti : Cl_4 = 0.5$.

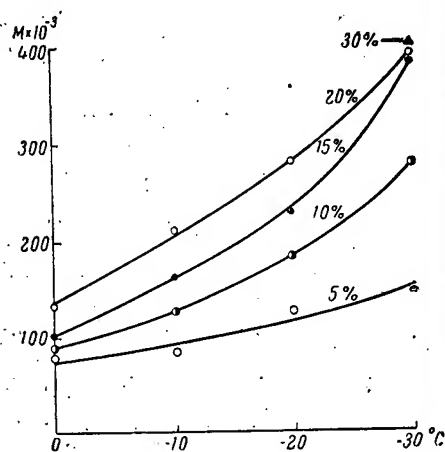


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса от температуры при разных концентрациях мономера.
 $[Al] = 3.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Ti : Cl_4 = 0.5$.

температур от 0 до -30° , отвечает 7.0 ккал/моль. Зависимость молекулярного веса от температуры при разных концентрациях мономера показана на рис. 3; можно заметить, что молекулярный вес растет с понижением температуры.

Влияние влажности

Влияние влажности на скорость полимеризации и молекулярный вес полученного полимера было изучено путем прибавления различных количеств насыщенного водой гексана к раствору изобутилена. С повышением концентрации вводимой влаги скорость полимеризации сначала изменяется незначительно, но начиная с определенного предела уже значительно снижается (см. таблицу). Молекулярный вес при этом изменяется лишь в небольших пределах. Так, например, молекулярный вес полимера, приготовленного с прибавлением $0,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л H_2O , составил 110 000, а при прибавлении $4,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O — 92 000.

Влияние влаги и олигомеров на скорость полимеризации

$[\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^4$, моль/л	$k_p \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹ · мин	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}] \cdot 10^4$, моль/л	$k_p \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹ · мин	$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}] \cdot 10^4$, моль/л	$k_p \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹ · мин
—	6,7		6,7	—	6,7
0,10	6,9	2,1	6,7	1,05	6,9
1,45	7,5	5,5	4,4	3,40	4,4
1,05	7,0	10,8	4,7	8,70	4,4
4,50	4,9	21,6	2,9	22,60	1,6
9,00	2,4	54,0	1,6		
17,50	0,7				

Влияние олигомеров изобутилена

Изучение влияния прибавления олигомеров в раствор изобутилена на полимеризацию показало, что димер или тример значительно снижают скорость полимеризации (см. таблицу), в то время как молекулярный вес практически не меняется. Разброс молекулярных весов колеблется в пределах воспроизводимости результатов

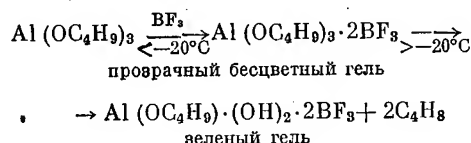
Влияние концентрации мономера на молекулярный вес

Зависимость молекулярного веса от концентрации мономера при разных температурах показана на рис. 4. С ростом концентрации мономера молекулярный вес растет тем более резко, чем ниже температура. При низких температурах и

высоких концентрациях мономера наблюдается перегиб кривых, и молекулярный вес уже больше не растет с ростом концентрации мономера.

Обсуждение полученных результатов

Сложность состава использованного катализатора позволяет нам пока делать лишь приближенные выводы насчет структуры катализатора и механизма полимеризации. В предыдущей работе [1] мы описали реакцию между втор. бутилатом алюминия и BF_3 , которую можно преобразовать следующим образом:



Возникший при этой реакции бутен полимеризуется далее в присутствии кислого катализатора с образованием низкомолекулярного полимера.

Подобная реакция происходит и у трет. бутилата алюминия, где отщепление изобутилена происходит при значительно более низкой температуре непосредственно при пропускании BF_3 в алкоголь при -80° . Мы предполагаем, что после отщепления олефина возникают группы OH , связанные с BF_3 , и происходят дальнейшие реакции с образованием сетчатой структуры. Поэтому можно допустить, что водород в возникшей группе $-\text{OH}$ в алкогольате Al будет иметь кислый характер, но не настолько, чтобы он мог вызвать быструю полимеризацию.

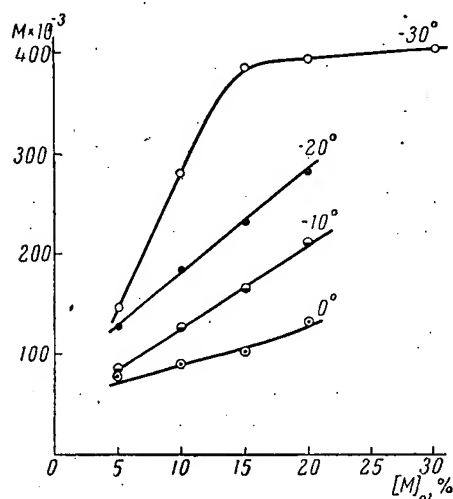


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса от концентрации мономера при разных температурах.

$[\text{Al}] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Ti} : \text{Al} = 0,5$.

Только после прибавления TiCl_4 к нерастворимому Al -комплексу мгновенно происходит адсорбция или хемисорбция на поверхности Al -комплекса с образованием сильно кислых

активных функциональных групп. Скорость, с которой происходит эта активация, свидетельствует о том, что Al-комплекс ведет себя как твердый сокатализатор. Хотя в наших опытах нельзя полностью исключить влияние следов влаги, присутствующей в реакционной среде; этому обстоятельству нельзя придавать решающее значение, так как влияние намеренно введенной влаги проявилось заметно лишь при значительных ее концентрациях. Если введено достаточное количество катализатора, то прибавляемая вода взаимодействует очень быстро с его поверхностью и снижает скорость реакции, связывая активные центры, но не влияя на молекулярный вес полимера, растущего на отдельных незатронутых активных центрах.

Влияние прибавления димера и тримера на полимеризацию можно рассматривать с той же точки зрения. Эти олигомеры адсорбируются на поверхности катализатора, занимают его активную поверхность и тем самым снижают скорость полимеризации, причем молекулярный вес не меняется. Из этого можно заключить, что эти прибавленные низкомолекулярные полимеры изобутилена не участвуют в обрыве цепи растущего радикала и не входят в него, как составные части.

Образовавшийся в течение полимеризации полимер десорбируется с активной поверхности катализатора. Скорость, с которой происходит эта десорбция, зависит прежде всего от величины молекулы, температуры, при которой идет десорбция, и среды. Может случиться так, что скорость инициирования и роста молекулы на поверхности катализатора будет больше, чем скорость десорбции образовавшегося полимера. При этом на поверхности будет возникать слой набухшего полимера, который будет с одной стороны мешать отводу выделяющегося тепла от центра, из которого растет полимерная молекула, и с другой стороны будет ограничивать доступ молекул мономера к центрам роста. В этом случае вблизи от центра роста будет происходить перегрев. Доступ молекул мономера к поверхности катализатора будет определяться их диффузией через слой полимера, скорость которой будет зависеть от толщины слоя полимера и от концентрации раствора. Оба фактора — ограниченный доступ молекул мономера и перегрев вблизи центра, из которого происходит рост молекул — будут способствовать уменьшению величины возникающей молекулы полимера. Таким образом скорость роста цепи и срок ее существования будут снижаться. Скорость обрыва не зависит от проникновения мономера (если не принимать во внимание обрыв с переносом с помощью полимера, что имеет меньшее значение) и сильно возрастет в результате перегрева. Накопление недесорбированного полимера на поверхности

катализатора будет особенно заметным при более высоких концентрациях полимера, растворенного в углеводородной фазе, и при низких температурах. Поэтому повышение молекулярного веса полимера путем снижения температуры и повышения исходной концентрации мономера имеет свои практические пределы (рис. 4).

Литература

1. O. Wichterle, M. Marek, J. Trekoval, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Sektion III., III A 13, 1959.
2. P. H. Plesh, J. Chem. Soc., 1950, 543.

Summary

The isothermal polymerization of isobutylene in hexane has been investigated. The reaction was carried out using a previously described insoluble catalyst complex. The critical ratio of $TiCl_4$ -insoluble complex (sec.— butylaluminum saturated with BF_3) has been determined and found equal to a molar ratio of Ti/Al 0,25. Deviation from this state does not accelerate the polymerization reaction.

It follows from kinetic measurements that the rate of polymerization is first order with respect to the catalyst. The rate is expressed by the following equations:

$$\begin{aligned} R_p &= k(Ti) && \text{for } Ti/Al < 0,25 \\ R_p &= k'(Al) && \text{for } Ti/Al > 0,25 \end{aligned}$$

The resultant polymers possess a higher coefficient of polydispersity. This bears evidence to arise in the temperature of the catalyst surface in the process of polymerization.

Résumé

Une polymérisation isothermique d'isobutylène était étudiée. Ici, a été utilisé le complexe catalytique décrit précédemment.

On a déterminé le rapport critique entre $TiCl_4$ et un complexe insoluble (aluminium butyle — sec., saturé par BF_3); ce rapport est égal au rapport molaire $Ti/Al = 0,25$. La déflexion de ce

rapport ne provoque pas l'accroissement de la vitesse de polymérisation.

Des mesures cinétiques il résulte, que la vitesse de polymérisation a le premier ordre en relation du catalyseur.

La vitesse de polymérisation est décrite par les équations:

$$R_p = k(Ti) \quad \text{pour } Ti/Al < 0,25$$

$$R_p = k^1(Al) \quad \text{pour } Ti/Al > 0,25$$

Les polymères obtenus possèdent un coefficient de polyfi-
nesse plus haut. Ce fait témoigne de l'augmentation de tempé-
rature sur la surface de catalyseur au cours de la polymérisation.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

В. Бочек
(Чехославания)

Проф. Натта описал способ полимеризации α -олефинов [1, 2] в присутствии стереоспецифических катализаторов, приготовленных из чистого TiCl_3 или TiCl_2 и алкильных производных алюминия. Характерным свойством этих катализаторов является их продолжительная стабильность и стереоспецифичность. Натта предполагает [3], что между TiCl_3 или TiCl_2 и использованным алкильным производным алюминия происходит реакция, при которой на гранях кристаллов неорганического компонента образуются активные комплексы, ведущие себя как центры полимеризации. Стереоспецифичность катализатора приписывают ориентирующему действию граней кристаллов TiCl_3 или TiCl_2 . Скорость полимеризации этой системы можно в какой-то мере регулировать изменением концентрации TiCl_3 и мономера и температуры. Молекулярный вес полимера можно частично регулировать изменением состава и концентрации катализатора и температуры. Кристаллическая часть полимера, то есть часть, не экстрагируемая кипящим n -гептаном, зависит от изменения условий реакции лишь в очень малой степени [4].

Катализаторы, описанные в дальнейшем, отличаются не только повышенной активностью, но они позволяют изменять независимым образом молекулярный вес и содержание кристаллической части полимера.

Свойства этих катализаторов были проверены прежде всего при полимеризации пропилена, но эти катализаторы можно использовать также для полимеризации других α -олефинов.

Экспериментальная часть

Основной частью новых катализаторов являются смешанные кристаллы треххлористого или двуххлористого титана с хлоридами металлов II—VIII группы периодической системы в сочетании с алкильными производными алюминия, прежде всего с триэтилалюминием. Смешанные кристаллы треххлористого или двуххлористого титана, имеющие различный качественный и количественный состав и размеры частиц, мы готовили восстановлением четыреххлористого титана различными металлами. Смешанные кристаллы изучали путем химического анализа и микроскопически; в настоящее время структура их изучается рентгенографически. Оценку катализаторов, приготовленных из смешанных кристаллов и триэтилалюминия, мы проводили в постоянных условиях опытов по полимеризации. В качестве мономера пользовались пропиленом, в качестве среды — *n*-гептаном, скорость полимеризации измеряли dilatометрически [5]. На основании полученных данных мы рассчитывали константу скорости полимеризации. Для полимера, свободного от остатков катализатора, мы определяли внутреннюю вязкость в тетралине при 140° и кристаллическую часть экстракцией кипящим *n*-гептаном.

Таким же способом мы вели сравнительные опыты по полимеризации с катализатором, приготовленным из чистого TiCl_3 , полученного восстановлением TiCl_4 водородом.

Полученные результаты и их обсуждение

Опыты показали, что катализаторы, приготовленные из смешанных кристаллов, можно ориентировочно разделить на 4 группы. В первую группу следует включить те катализаторы,

Таблица 1

Неорганический компонент	Константа скорости полимеризации $k \cdot 10^{-1} \text{ а. TiCl}_3^{-1} \text{ мин}^{-1}$	Внутренняя вязкость, η	Кристаллическая часть, %
TiCl_3	1,10	3,40	85
$\text{TiCl}_3 - \text{AlCl}_3$ 77% 23%	5,24	3,50	83
$\text{TiCl}_3 - \text{MoCl}_3 - \text{AlCl}_3$ 75% 7,4% 17,6%	6,62	3,40	81
$\text{TiCl}_3 - \text{WCl}_3 - \text{AlCl}_3$ 76% 6,1% 17,9%	8,91	3,30	80

которые отличаются повышенной активностью и дают возможность получить полимер с практически одинаковым и молекулярным весом и кристаллической частью; примером служит катализатор, приготовленный из чистого TiCl_3 (табл. 1).

Катализаторы, включенные во вторую группу, также отличаются повышенной активностью, но полученные полимеры содержат меньше кристаллической части (см. табл. 2).

Таблица 2

Неорганический компонент	Константа скорости полимеризации, $k \cdot 10^{-1} \text{ г. TiCl}_3^{-1} \text{ мин.}^{-1}$	Внутренняя вязкость, η	Кристаллическая часть, %
TiCl_3	1,10	3,70	85,3
$\text{TiCl}_3 - \text{FeCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 81% 5% 14%	6,1	3,90	67,5
$\text{TiCl}_3 - \text{NiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 54,5% 17,6% 27,9%	6,4	3,45	58,3
$\text{TiCl}_3 - \text{SnCl}_2$ 61,9% 37,1%	5,6	3,60	51,2
$\text{TiCl}_3 - \text{FeCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 58% 21,5% 20,5%	5,1	3,50	48,2

В третью группу включены катализаторы, в присутствии которых полимеризация пропилена протекает с большой скоростью; полученные полимеры обладают более низким молекулярным весом, но высоким содержанием кристаллической части (см. табл. 3).

Таблица 3

Неорганический компонент	Константа скорости полимеризации, $k \cdot 10^{-1} \text{ г. TiCl}_3^{-1} \text{ мин.}^{-1}$	Внутренняя вязкость, η	Кристаллическая часть, %
TiCl_3	1,10	3,70	85,3
$\text{TiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 74,8% 11% 14,2%	6,0	2,30	81,2
$\text{TiCl}_3 - \text{ZnCl}_2$ 65% 35%	5,5	1,50	80,4

К четвертой группе принадлежат катализаторы, в присутствии которых пропилен полимеризуется с повышенной скоростью, но молекулярный вес и содержание кристаллической части в полимере понижены (см. табл. 4).

Таблица 4

Неорганический компонент	Константа скорости полимеризации, $k \cdot 10^{-1}$ г. TiCl_3^{-1} мин. $^{-1}$	Внутренняя вязкость, η	Кристаллическая часть, %
TiCl_3	1,10	3,70	85,3
$\text{TiCl}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 53,7% 29% 17,3%	7,40	2,34	45,5
$\text{TiCl}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 61,8% 13,6% 21,6%	2,69	3,30	68,4
$\text{TiCl}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 60% 18,5% 21,5%	3,98	2,90	58,3

Тот же самый эффект мы обнаружили у смешанных кристаллов двухлористого титана, как следует из данных табл. 5.

Таблица 5

Неорганический компонент	Константа скорости полимеризации, $k \cdot 10^{-1}$ г. TiCl_2^{-1} мин. $^{-1}$	Внутренняя вязкость, η	Кристаллическая часть, %
TiCl_2	0,78	4,56	82,9
$\text{TiCl}_2 - \text{MgCl}_2$ 60% 40%	3,2	3,00	71,5
$\text{TiCl}_2 - \text{MnCl}_2$ 70% 30%	2,5	2,76	68,4

Из результатов, приведенных выше, вытекает, что катализаторы, приготовленные из смешанных кристаллов, отличаются своими свойствами не только от катализаторов из чистого TiCl_3 , но также один от другого в зависимости от качественного и количественного состава смешанных кристаллов.

Самое удивительное свойство катализаторов из смешанных кристаллов, т. е. их активность, можно объяснить тем, что полимеризация протекает на поверхности твердой фазы и поэтому зависит от ее величины. Конечно, это должно было означать, что смешанные кристаллы, используемые для приготовления катализаторов, имеют большую поверхность, чем чистый TiCl_3 , с которым они были сравнены. Большая поверхность может быть обусловлена меньшим размером частиц или повышенным коэффициентом шероховатости. Однако измерение величины всей поверхности, которое мы провели у ряда смешанных кристаллов, и опыты по полимеризации показали, что

повышенная активность катализаторов из смешанных кристаллов не непосредственно связана с размером поверхности твердой фазы. Результаты, приведенные в табл. 6, были получены при опытах с рядом смешанных кристаллов TiCl_3 — AlCl_3 , в которых повышалось содержание AlCl_3 .

Таблица 6

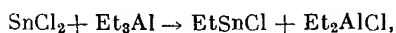
Неорганический компонент	Константа скорости полимеризации, $k \cdot 10^{-1}$ г. твердой фазы мин^{-1}	Поверхность, S, $\text{м}^2/\text{г}$	k/S
TiCl_3	1,10	59,2	0,0185
TiCl_3 — AlCl_3 91,2% 8,8%	1,65	12,7	0,13
TiCl_3 — AlCl_3 77% 23%	4,04	3,8	1,065
TiCl_3 — AlCl_3 58% 42%	4,3	4,12	1,04
TiCl_3 — AlCl_3 15,2% 84,8%	2,15	0,58	3,7

Только при преобладающей концентрации компонента, способного реагировать с триэтилалюминием с образованием растворимых соединений, образуются очень малые частицы с большой поверхностью, что ведет к дальнейшему повышению скорости полимеризации. Примером служат смешанные кристаллы, содержащие 84,8% AlCl_3 и 15,2% TiCl_3 .

Каталитическая система TiCl_3 — триэтилалюминий не представляет возможности регулировать содержание кристаллической части полимера. Натта показал [4], что скольконибудь существенного регулирования содержания кристаллической части можно достичь применением других металлоорганических соединений, например Be, Zn и Mg, и что содержание кристаллического полипропилена зависит от радиуса ионов металла, образующего металлоорганическое соединение.

Использование каталитических систем, приготовленных из смешанных кристаллов, позволяет регулировать содержание кристаллической части полимера не путем использования металлоорганических соединений, а выбором качественного и количественного состава смешанных кристаллов.

Это явление нельзя объяснить образованием растворимых металлоорганических соединений с ионом большего объема, например



потому что и такие смешанные кристаллы, при реакции которых с триэтилалюминием не могут образоваться растворимые металлоорганические соединения, пригодны для получения полимеров с меньшим содержанием кристаллической части.

Измеренные значения свидетельствуют о том, что не существует однозначного соотношения между радиусом другого иона в кристаллической решетке $TiCl_3$ и кристаллической частью полимера. Смешанные кристаллы, в которых все компоненты образованы хлоридами трехвалентных металлов, понижают содержание кристаллической части в полимере лишь незначительно; для хлоридов двухвалентных металлов характерно понижение содержания кристаллической части.

Вполне понятно, что хлориды типа $MeCl_2$ сильно нарушают кристаллическую структуру смешанных кристаллов $TiCl_3$. Предполагая, что росту полимера предшествует сорбция мономера, сочетающаяся с ориентацией твердой фазы катализатора на поверхности [7], можно удовлетворительно объяснить понижение содержания кристаллической части полимера недостаточной ориентацией мономера на смешанных кристаллах с очень дефектной структурой.

Вопрос о регулировании молекулярного веса полимера при помощи смешанных кристаллов до сих пор еще полностью не объяснен. Удобными регуляторами оказались главным образом смешанные кристаллы $TiCl_3$ или $TiCl_2$ с хлоридами металлов II группы периодической системы, или тройные кристаллы типа $TiCl_3 - MeCl_x - AlCl_3$.

Для смешанных кристаллов $TiCl_3$ с хлоридами металлов II группы периодической системы можно предполагать образование незначительных количеств растворимых металлоорганических соединений вследствие взаимодействия с триэтилалюминием, которые действуют в качестве агента передачи или обрыва цепи [8]. Однако таким образом нельзя объяснить понижение молекулярного веса полимера при использовании катализаторов, приготовленных из тех смешанных кристаллов, для которых нельзя предположить образования растворимых металлоорганических соединений.

Л и т е р а т у р а

1. G. Natta, *Angew. Chem.*, 69, 213, 1957.
2. G. Natta, *Makromolek. Chem.*, 24, 258, 1957.
3. G. Natta, *Materie plast.*, 24, 3, 1958.
4. G. Natta, *J. Polymer Sci.*, 34, 21, 1959.
5. J. Ambroz, *Coll.*, 24, 3703, 1959.
6. B. Hargitay, L. Rodriguez, M. Miotto, *J. Polymer Sci.*, 31, 561, 1959.
7. H. N. Friedlander, K. Oita, *Industr. Engng. Chem.*, 49, 1885, 1957.
8. G. Natta, *J. Polymer Sci.*, 34, 531, 1959.

Summary

Heterogeneous catalysts for the polymerization of α -olefins (and especially of C_3H_6) consisting of aluminium alkyl derivatives and mixed crystals of $TiCl_3$ or $TiCl_2$ with chlorides of metals of the IInd through VIIIth groups of the periodic table are characterized by rates of polymerization several times above those of catalysts prepared from pure $TiCl_3$ or $TiCl_2$. By means of qualitative and quantitative changes in the composition of mixed crystals it is possible to control not only the rate of polymerization, but independently of one another also the molecular weight and the polymer tacticity. The influence of the inorganic catalyst component on the rate of polymerization and the properties of the polymer is discussed.

Résumé

Les catalyseurs hétérogènes pour la polymérisation des α -oléfines — surtout du propylène — se composent des dérivés d'aluminium-alkyle et des cristaux mixtes du $TiCl_3$ ou du $TiCl_2$ avec des chlorures métalliques du II^e jusqu'au VIII^e groupe du système périodique, sont caractérisés par une vitesse de polymérisation dépassant plusieurs fois celle obtenue avec le $TiCl_3$ ou $TiCl_2$ pur. Par des changements qualitatifs et quantitatifs de la composition des cristaux mixtes on peut régler non seulement la vitesse de la réaction, mais aussi le poids moléculaire et la tacticité du polymère. On discute de l'influence du composant inorganique sur la vitesse de la polymérisation et sur les propriétés du polymère.

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ТИПА
ДОНОРОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОПИЛЕНА,
КАТАЛИЗИРУЕМУЮ СИСТЕМОЙ ТРЕХХЛОРИСТЫЙ
ТИТАН — ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ**

К. Веселы, Й. Амброж, Р. Вилим, О. Гамржик
(Чехословакия)

Оба каталитических компонента, применяемые при полярно-координированной полимеризации α -олефинов, легко реагируют с соединениями, в молекуле которых находится атом со свободной электронной парой. У триэтилалюминия стремление заполнить электронную лауну алюминия так сильно, что это вещество существует при нормальных условиях в качестве димера с мостиковой структурой трехцентровых орбит.

Триэтилалюминий образует с донорами комплексные соединения. Некоторые из них так стабильны, что их можно подвергать дистилляции и попытки разделения на исходные компоненты часто ведут к деструкции всей молекулы [1].

Однако доноры атакуют не только триэтилалюминий. Поверхность треххлористого титана действует в качестве сильного адсорбента. Переходный металл (Ti) с не совсем заполненными d -орбитами и непарным электроном представляет широкие возможности для хемосорбции как олефинов, так и молекул, содержащих атомы V и VI групп периодической системы. Для катализатора-полупроводника ($TiCl_3$) важен также тот факт, что проводимость монокристаллов облегчает процессы электронной передачи при адсорбции и реакции на поверхности.

При хемосорбции олефинов наступает переход π -электронов двойной связи в незаполненные орбиты переходного металла. Подобное взаимодействие происходит с молекулами, имеющими свободную электронную пару. Последние соединения, способные к координации, покрывают часть активной поверхности; некоторые из них действуют в качестве каталитических ядов и влияют на ход полимеризации.

Взаимодействие доноров в полимеризационной системе было исследовано dilatометрическим методом [2]. Триэтилалюминий при температуре полимеризации взаимодействует с полярными примесями и образует комплексы, которые в дальнейшем

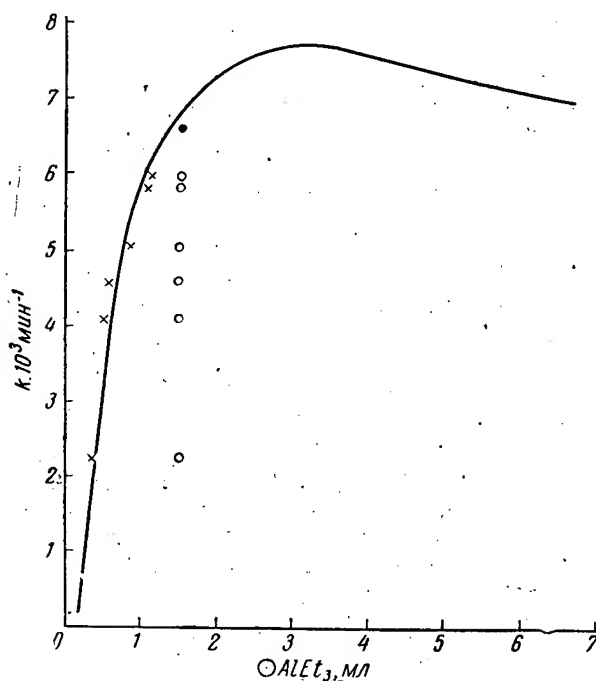


Рис. 1. Влияние *n*-бутилового спирта на скорость реакции (при взаимодействии спирта с триэтилалюминием).

● основной полимеризационный опыт (чистая система) ○ понижение скорости реакции прибавлением 0,23; 0,27; 0,44; 0,6; 0,68 и 0,75 моля бутилового спирта на моль триэтилалюминия, × расчет на теоретическую скорость (предполагая образование неактивного комплекса 1 : 1) в зависимости от израсходованного триэтилалюминия. Сплошная линия — скорость реакции в зависимости от концентрации триэтилалюминия чистой системы. $t = 50^\circ$, $[C_4H_9O] = 2,33$ моль/л, $[TiCl_3] = 0,77$ г/л, раствор триэтилалюминия = 0,695 моль/л, $Al/Ti = 5,1$

ходе полимеризации практически уже не участвуют. На рис 1 приведено понижение общей скорости реакции, вызванное влиянием спирта. Опыты производили таким образом, что смесь оставляли при температуре полимеризации в контакте с дозированным количеством триэтилалюминия в среде *n*-гептана; через 3 часа прибавили треххлористый титан и мономер. Понижение скорости реакции соответствует убыли триэтилалюминия, способного образовать на поверхности треххлори-

стого титана активные комплексы. Моноалкоксиалюминий не является полимеризационно активным. Зависимость общей скорости полимеризации от концентрации триэтилалюминия была описана раньше [3]:

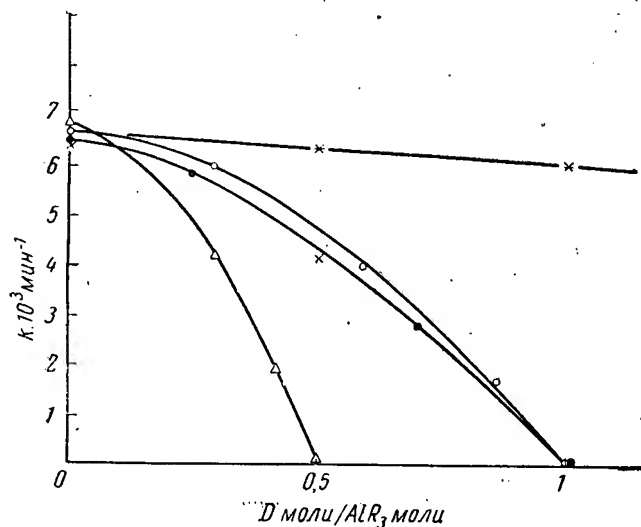
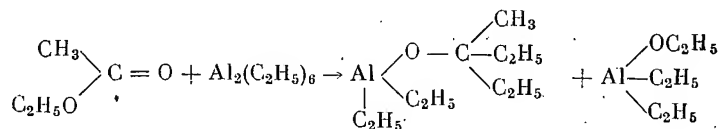


Рис. 2. Понижение скорости реакции в зависимости от убыви концентрации триэтилалюминия под влиянием доноров.

○ ацетон, △ уксусноэтиловый эфир, × этилмеркаптан, ● диэтиламин, * триэтиламин

Подобные зависимости (инактивация 1:1) были получены также с другими, кислород-, азот- и серусодержащими соединениями, как показано на рис. 2. Сложные эфиры и галогид-ангидриды органических кислот образуют с триэтилалюминием неактивные комплексы, 1:2, для которых, по аналогии с известными реакциями металлоорганических соединений цинка и магния, можно предложить следующую реакционную схему:



При реакциях триэтилалюминия с донорами надо учитывать влияние пространственных факторов, что доказывают опыты, например, с третичными аминами, при которых заместители большого объема препятствуют образованию комплек-

сов (см. трибензиламин, рис. 2). Это было подтверждено, кроме измерения дилатометрическим методом, также контролем изменения диэлектрической постоянной при реакции триэтилалюминия с донорами [4]. Опыты (рис. 1 и 2) были проведены с концентрациями триэтилалюминия, соответствующими области перед максимальной скоростью реакции (рис. 1). При

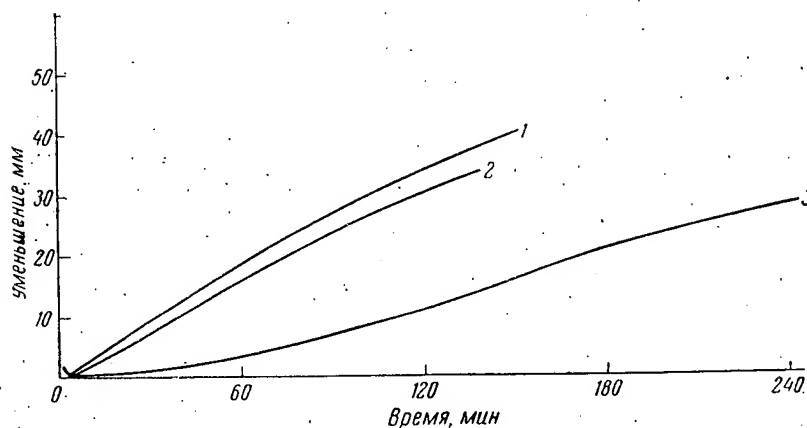


Рис. 3. Ход нормальной полимеризации и полимеризации с прибавлением воды.

1 — нормальный полимеризационный опыт, $t = 50^\circ$, $[C_2H_6] = 2,33$ моль/л $[TiCl_4] = 0,80$ г/л, $[AlEt_3] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — при прибавлении $8,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л H_2O , триэтилалюминий дозирован заранее; 3 — при прибавлении того же самого количества H_2O ; треххлористый титан дозирован заранее.

высших концентрациях триэтилалюминия (область после максимума) и при прибавлении небольшого количества доноров скорость реакции повысилась, что снова подтверждает наличие зависимости скорости реакции от концентрации триэтилалюминия. Только прибавляя большее количество доноров (когда концентрация триэтилалюминия была ниже оптимума), мы вызвали повторное понижение. Однако прибавляя доноры, мы не достигли одинаковой скорости реакции в оптимуме, как у чистой системы. Хотя отклонения являются небольшими, можно считать, что образовавшийся комплекс триэтилалюминий — донор может быть также в меньшей мере адсорбирован активными центрами и таким образом вызвать понижение скорости реакции (табл. 1).

Если донор адсорбируется на треххлористом титане и модифицированный таким образом катализатор используется в полимеризации, то при малых количествах донора его влияние на параметры полимеризации качественно одинаково, как и в том случае, если донор введен непосредственно в полимеризационную систему. Однако в первом случае изменения в параметрах полимеризации проявляются более интенсивно. В полимеризационной системе эффективность донора частично

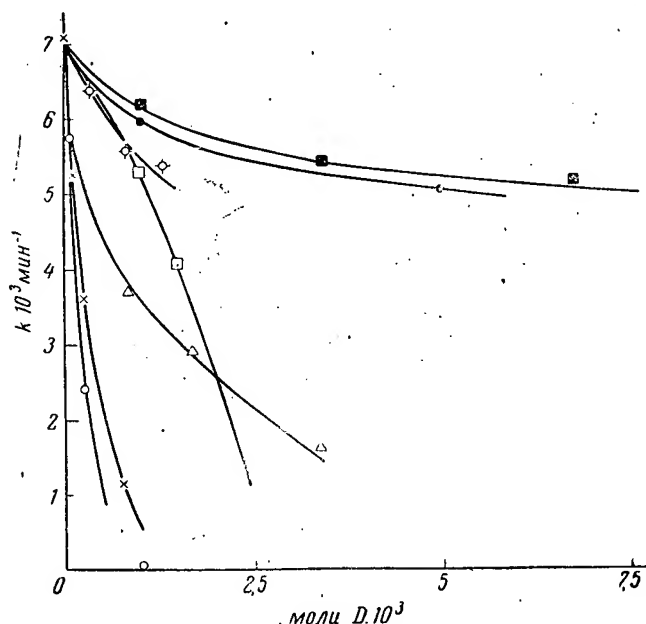


Рис. 4. Влияние доноров на скорость реакции.

○ COS, × CS₂, △ (CH₃)₂S, ● C₂H₅SH, ■ H₂S, □ CO, ◇ H₂O
 $t = 50^\circ\text{C}$, $[C_2H_4] = 2,33 \text{ моль/л}$, $[TiCl_3] = 0,77 \text{ г/л}$, $[AlEt_3] = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

ослаблена нейтрализацией присутствующим триэтилалюминием. На рис. 3 приведен ход полимеризации в присутствии небольшого количества воды. Компоненты катализатора были дозированы в различной последовательности. Отчетливее всего проявляется влияние примеси, если первым дозируют треххлористый титан (кривая 3, рис. 3); на это указывают долгий индукционный период и понижение скорости реакции даже после истечения этого периода. Из хода приведенных полимеризаций видно, что способ прибавления каталитических компонентов имеет большое значение в системе, содержащей примеси.

На рис. 4 приведены изменения в скоростях реакции в зависимости от молярного отношения присутствующего донора. Изменения были исследованы при оптимальном отношении алюминия к титану в зависимости от скорости реакции. Каталитические компоненты были дозированы быстро, один за другим, в *n*-гептане с донором, причем триэтилалюминий дозировали перед треххлористым титаном. Из графика видно, что самыми сильными каталитическими ядами являются сернистый карбонил COS, сернистый углерод CS₂, окись углерода CO и тиоэфиры R₂S, то есть вещества, влияние и координационная способность которых известны даже из других каталитических процессов. Серусодержащие соединения ингибируют полимеризацию сильнее, чем кислородсодержащие. Для кислородсодержащих соединений в отличие от серусодержащих можно предположить, что возникшие поверхностные связи при хемосорбции имеют в значительной мере ионный характер.

Таблица 1
Зависимость скорости реакции от убыли триэтилалюминия влиянием O₂ при концентрациях триэтилалюминия выше оптимальных

AlEt ₃ , моль·10 ² /л	TiCl ₃ , г/л	O ₂ , моль·10 ² /л	K·10 ³ [мин ⁻¹]
8,67	0,75	—	7,2
8,67	0,75	0,86	7,5
8,67	0,75	1,73	7,6
8,67	0,75	2,59	7,0

Уже раньше [3] было выведено уравнение для общей скорости реакции

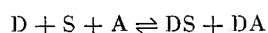
$$v_p = \frac{-d(M)}{dt} = \frac{K_p K_m K_A [S][M][A]}{(1 + K_m [M] + K_A [A] + K_D [D])^2} \quad (1)$$

где

- K_p — константа скорости роста;
- K_m — равновесная константа для сорбции мономера;
- K_A — равновесная константа для сорбции триэтилалюминия;
- K_D — равновесная константа для сорбции доноров;
- $[S]$ — активная поверхность;
- $[A]$ — концентрация триэтилалюминия.

Предварительная оценка сорбционной равновесной константы K_D для отдельных примесей была произведена таким образом, что подставлением в уравнение (1) были рассчитаны

значения K_D для сильных ингибиторов из изменений скорости реакции, вызванных отдельными донорами, предполагая, что для этих веществ DA рядом с членом DS в равновесии



является пренебрежимым.

Значения таким образом полученных констант приведены в табл. 2.

Таблица 2
Равновесные константы сорбции
доноров

Донор	K_D
COS	$2,4 \cdot 10^3$
CS_2	$1,7 \cdot 10^3$
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$4,1 \cdot 10^2$
H_2O	$1,3 \cdot 10^2$
H_2S	$0,5 \cdot 10^2$

Доказано, что изучение ингибирующего действия примесей на гетерогенную полимеризацию является новым методом, который представляет возможность оценить адсорбцию в жидкостях даже в области концентраций, при которых остальные методы недостаточно чувствительны.

Л и т е р а т у р а

1. G. E. Coates, *Organo — metallic Compounds*, Methuen London, 79, 1956.
2. J. Ambroz, *Coll. Czechosl.*, 24, 3703, 1959.
3. J. Ambroz, L. Ambroz, P. Osecky, K. Vesely, *Makromolek. Chem.* — в печати.
4. K. Novak, неопубликованные опыты.

S u m m a r y

The authors have studied the influence of some typical oxygen-, sulphur-, and nitrogen — containing impurities on the polymerization of propylene in a hydrocarbon medium under the catalytic action of titanium trichloride and aluminium triethyl. Both these catalyst components used in polar-coordinated

polymerizations of α -olefins are very reactive toward substances having atoms with a free electron pair. Aluminium triethyl forms complex compounds with these substances. Some of the complexes are so stable as to allow distillation; attempts to isolate the original components often lead to the destruction of the whole molecule. Donor-type compounds do not attack aluminium triethyl only; they also attack titanium trichloride which displays the properties of a strong sorbent. The transitional metal (Ti) with incompletely occupied d-orbits and a lone electron gives ample opportunities for chemisorbing molecules of olefins as well as molecules containing atoms of the fifth and sixth groups of the periodic table.

Donor-type substances were studied on the one hand from the viewpoint of the interaction with the separate catalyst components (the influence of the so modified catalyst on the polymerization being studied) and on the other hand from the viewpoint of the influence of the donor-type substance during the course of polymerization, i. e. their effect on both unmodified catalyst components (including the active complex) simultaneously. Changes of the principal characteristics of the polymerization process (viz. the over-all rate of reaction, the molecular weight and the percentage of amorphous matter) have been followed.

It became evident that the interaction between the donors and the solid phase of the catalyst is governed by rules of absorption (excluding cases involving deeper changes of the solid phase during the reaction such as e. g. its dissolution). Compounds which have been sorbed influence the characteristic of the polymerization process in a significant manner. They come into play more intensely than the products of the interaction of donor-type substances with aluminium triethyl which generally result in the formation of complex compounds not influencing the course of polymerization so strongly.

It has been found that from among the characteristics studied the overall rate of polymerization is the one which is most affected by the presence of substances with free electron pairs. With minor exceptions the molecular weight was found to increase through the agency of the admixtures. A similar relationship has been found to hold for the percentage of amorphous matter as well.

Résumé

On a étudié l'influence de quelques composés typiques contenant l'oxygène, le soufre et l'azote sur la polymérisation du propylène catalysée par le système trichlorure de titane et aluminium-

éthyle. Tous les deux composés du système catalytique employé dans la polymérisation polairement coordonnée des α -oléfinés sont très réactifs vers les composés qui ont des atomes avec un couple d'électron libre. L'aluminium — éthyle forme des complexes avec ces composés. Quelques uns de ces complexes sont si stables qu'on peut les distiller et les efforts pour séparer les composantes originales aboutissent habituellement à la destruction de la molécule. Les donneurs n'attaquent pas seulement l'aluminium — éthyle, mais aussi le trichlorure de titane, qui possède des propriétés d'un absorbant fort. Ce métal de transition (Ti) possédant des orbitales D occupées incomplètement et un électron célibataire présente de larges possibilités à la chemisorption des oléfines et des molécules contenant des atomes du Ve et VI^e groupe du système périodique.

Les composés du type donneur ont été étudiés d'une part du point de vue de l'interaction avec les composantes catalytiques séparées (l'influence de ces catalyseurs ainsi modifiés sur la polymérisation étant étudiée) et de l'autre part du point de vue de l'action du donneur pendant la polymérisation, c'est-à-dire sur toutes les deux composantes catalytiques (et sur le complexe actif) en même temps. On a suivi le changement des paramètres principaux de la polymérisation, c'est-à-dire la vitesse de réaction totale, le poids moléculaire et la teneur en partie amorphe.

On a trouvé que l'interaction entre donneur et la phase solide se dirige par les lois communes à l'adsorption (sauf le cas où il arrive pendant la réaction à des transformations de la base solide plus profondes — par exemple la dissolution). Les composés adsorbés influencent d'une façon décisive les paramètres de la polymérisation. Ils se manifestent plus intensivement que les produits provenant de la réaction du donneur avec l'aluminium — éthyle qui conduisent en général à la formation des composés complexes qui n'influencent pas tellement la polymérisation.

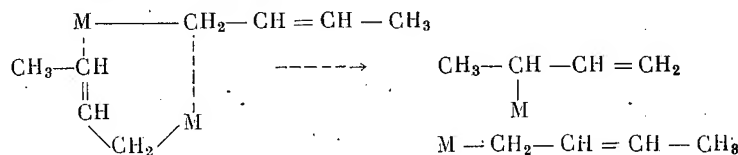
On a trouvé que parmi les paramètres étudiés le plus influencé par la présence des composés contenant un atome avec un couple d'électron libre est la vitesse de polymérisation totale. Avec des exceptions insignifiantes le poids moléculaire augmente sous l'influence des ingrédients. La teneur en parties amorphes suit une dépendance analogue.

ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ПРИВОДЯЩИХ К НАРУШЕНИЮ СТРУКТУРЫ ЦЕПИ ПРИ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

Б. А. Долгополов
(СССР)

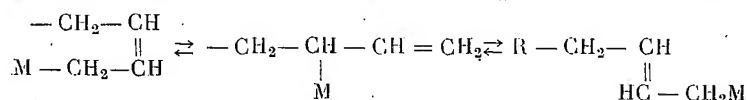
Полимеризация диенов под влиянием литийорганических соединений приводит к получению полимеров с большим содержанием (до 90% и более) 1,4-звеньев в цепи. Как показано рядом исследований, добавление комплексообразующих веществ (простые эфиры, сульфиды и т. п.) значительно увеличивает количество 1,2- (и 3,4-) звеньев в цепи. Изменение состава изомерных форм было нами обнаружено [1] при изучении низкомолекулярных литийорганических соединений. Смесь кротиллития и 3-литийбутена-1 в углеводородных растворителях дает при разложении смесь бутена-1 и бутена-2 в соотношении 1 : 1. Однако та же смесь литийорганических соединений при разложении в присутствии эфира дает смесь указанных бутенов в соотношении 5 : 1.

Из этих данных следует, что условия проведения реакции заметно влияют на равновесие изомерных форм металлоорганических соединений аллильного типа. Виттиг [2] установил, что литийорганические соединения находятся в растворах в димеризованном состоянии. Вполне возможно, что этим, в частности, облегчается протекание изомеризационного акта, в результате которого одна из молекул претерпевает изомерное превращение, а другая остается неизменной. Это можно представить, например, следующей схемой:



где М — щелочной металл.

Подобные представления могут быть применены и для объяснения механизма образования цис- и транс-звеньев в цепи в процессе полимеризации. Поскольку прямой переход $\text{цис} \rightleftharpoons \text{транс}$ -форм изомеров требует значительной энергии активации, более вероятным кажется течение реакции по схеме:



В таком случае можно полагать, что на состояние равновесия изомерных форм в цепи могут оказывать влияние упомянутые выше факторы, а изомеризация кротиллития в 3-литий-бутен-1 под влиянием простых эфиров может рассматриваться как модель для реакций, протекающих в процессе роста цепи при полимеризации диенов под влиянием литийорганических соединений.

Нарушение структуры полимерной цепи вследствие образования транс-звеньев до настоящего времени связывалось только с влиянием физических и химических особенностей катализаторов на характер присоединения мономера (диена) в ходе процесса полимеризации.

Однако нарушение регулярности структуры может быть обусловлено также изомеризацией цис-звеньев готовой полимерной цепи в транс-звенья под влиянием компонентов, применяемых для возбуждения процесса полимеризации. Нами было показано, что катализаторы ионного типа — алюминийорганические соединения, галогениды титана, галонитриды — вызывают при низких температурах цис-транс-изомеризацию звеньев натурального каучука. Возможность превращения цис-1,4-звеньев в транс-звенья ранее была показана Голубом [3] при исследовании действия на полибутадиен γ -облучения или ультрафиолетовых лучей в присутствии органических соединений, содержащих атомы брома и серы. В натуральном каучуке такого рода процессы осуществлены [4] с использованием элементарного селена при температурах 120—200°. Аналогичные данные имеются в ряде работ Коонена [5], который обнаружил изомеризирующее действие тиоловых кислот, дисульфидов и двуокиси серы.

Для изучения изомеризирующего влияния катализаторов ионного типа мы пользовались бензольными растворами вальцованного натурального каучука в атмосфере сухого аргона. Определение относительного содержания цис-транс-звеньев полиизопрена производили по инфракрасным спектрам (полоса поглощения при $\sim 840 \text{ см}^{-1}$).

Результаты исследования микроструктуры исходного образца натурального каучука и образцов, подвергнутых действию

Таблица

Изомеризация 2%-ного раствора натурального каучука

Катализатор	Количество катализатора, % по весу из расчета на полимер	Температура, °C	Продолжительность реакции, часы	Структура цепи (содержание звеньев, %)				Непределенность, % от теорет.
				1,4-цис-	1,4-транс-	3,4-	1,2-	
—	—	—	—	95	3	2	0	99; 99,5
TiCl ₄	10	90	10	65	33	2	0	86,5; 87
TiCl ₄	10	90	10	67	32	1	0	84; 85
TiCl ₄	10	90	10	68	29	2	1	—
TiCl ₄	50	90	10	43	78	6	3	61,5; 65,4
TiCl ₄	10	90	1	74	21	4	1	75,4; 72,8
TiCl ₄	10	90	20	44	51	4	1	68,5; 64,5
TiJ ₄	50	60	15	42	55	3	0	61
AlEt ₃	10	90	10	49	47	2	2	89; 85,4
AlEt ₂ Cl	10	90	10	58	40	2	0	65; 65,5
AlEtCl ₂	1,0	30	10	91	8	1	0	—
AlEtCl ₂	1,0	90	10	85	14	1	0	86; 86,5
AlEtCl ₂	5,0	30	10	75	24	1	0	—
AlEtCl ₂	5,0	90	10	28	65	4	0	26; 29
Алюминийэтилди-(2-фенилбутил) . . .	10	90	10	69	30	1	0	83; 81
Триизобутилалюминий	10	90	10	43	54	2	1	70; 74
HCl (сухой)	10	80	15	67	31	0	2	86
HCl (сухой)	50	80	15	19	78	2	1	66
HCl (сухой)	100	80	15	0	98	1	1	48
HJ (сухой)	10	80	15	73	25	2	0	80

изомеризующих агентов, приведены в таблице и на рис. 1 и 2, где показано содержание цис-1,4-, транс-1,4-, 1,2- и 3,4-конфигураций из расчета на содержание звеньев с двойной связью. Из приведенных данных видно, что содержание транс-звеньев возрастает с увеличением концентрации изомеризующего агента и продолжительности его действия и с повышением температуры взаимодействия. Процессы изомеризации, протекающие под влиянием указанных агентов, сопровождаются существенным уменьшением степени непределенности полимера. Значительное понижение степени непределенности, при сохра-

лении растворимости полимера, обусловлено, по-видимому, в случае алюминийгалогидалкилов и галогенидов титана, в основном, процессами внутримолекулярной циклизации.

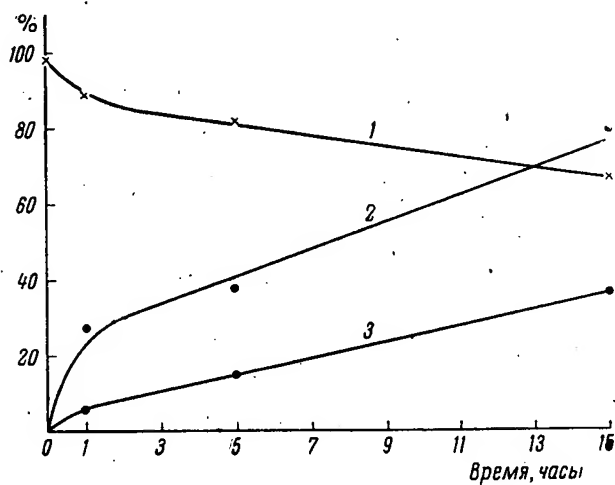


Рис. 1

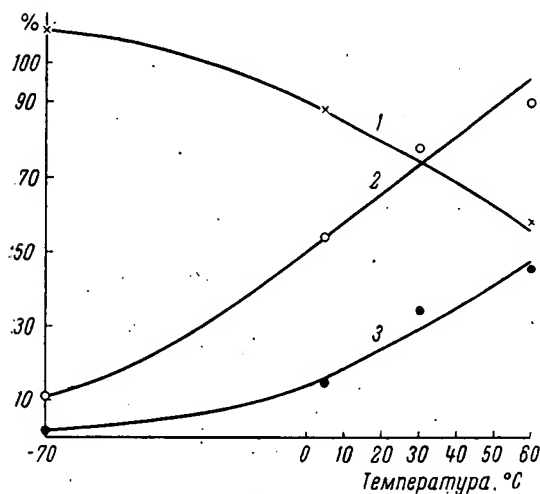


Рис. 2

В присутствии хлористого водорода понижение степени неуредельности может быть связано только с актами присоединения хлористого водорода к двойным связям, что иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1 и 2. Содержание

присоединенного хлористого водорода соответствует уменьшению ненасыщенности цепи. С увеличением продолжительности и температуры взаимодействия непрерывно понижается ненасыщенность (кривые 1 на рис. 1 и 2), повышается относительное содержание транс-звеньев (кривые 2) и непрерывно увеличивается содержание хлора в полимере (кривые 3). Как видно из рис. 2, процессы изомеризации цепи и присоединения хлористого водорода начинают протекать уже при температуре минус 70° и сильно ускоряются при повышении температуры.

Механизм описанных процессов, по-видимому, следующий:



Неустойчивый комплекс может распадаться с выделением исходных веществ или с образованием продуктов присоединения. Изомеризация может протекать на промежуточной стадии распада комплекса.

Определенная симбатность между процессами цис-транс-изомеризации звеньев и присоединением хлористого водорода находится в согласии с предложенной схемой процесса¹.

Нерастворимые каталитические комплексы, образующиеся при взаимодействии металлоорганических соединений с четыреххлористым титаном, содержат соли восстановленного титана, в основном Ti^{3+} , который легко окисляется до Ti^{4+} . В связи с задачей выяснения природы вторичных реакций, протекающих в ходе разрушения этих каталитических комплексов при выделении каучуков из растворов и разработки путей их устранения изучали реакцию окисления $TiCl_3$ кислородом и гидроперекисью изопропилбензола в углеводородных и водных средах.

Реакция окисления Ti^{3+} в Ti^{4+} под влиянием гидроперекиси сопровождается развитием радикальных процессов, приводящих при комнатной температуре к мгновенному структурированию полиизопрена и полибутадиена в углеводородных растворах; эта реакция может быть эффективно использована для иницирования полимеризации при температуре до минус 50° [6].

Процесс окисления Ti^{3+} в Ti^{4+} кислородом в углеводородных средах также сопровождается образованием свободных радикалов, иницирующих при комнатной температуре глук-

¹ Работа выполнена совместно с Кропачевой, Болдыревой, Нельсоном Кропачевым.

бокую окислительную деструкцию цис-полиизопрена и в меньшей степени — цис-полибутадиена.

Процесс структурирования и деструкции каучуков в углеводородных растворах, так же как и процесс полимеризации в водных эмульсиях подавляется в присутствии ряда ингибиторов. Результаты изучения процессов, протекающих при окислении Ti^{3+} в Ti^{4+} в углеводородных и водных средах, намечают пути разрушения каталитического комплекса безнаслоения вторичных реакций, приводящих к ухудшению макроструктуры и свойств полиизопрена и полибутадиена¹.

В ходе образования комплексных катализаторов Циглеровского типа из триалкилалюминия и галогенидов металлов происходит ряд превращений, приводящих к образованию сложной смеси продуктов, имеющих в своем составе диалкилалюминийхлориды и моноалкилалюминийдихлориды.

Нами было установлено, что алкилалюминийгалогениды представляют собой эффективные катионные катализаторы полимеризации α -олефинов, диенов и соединений с окисными циклами. Так, этилалюминийдихлорид был применен при полимеризации изобутилена при низких температурах (до минус 110°). Процесс полимеризации протекает с высокой скоростью и дает возможность получить полиизобутилен и его сополимеры с изопреном. Под влиянием этилалюминийдихлорида и диэтилалюминийхлорида получен полимер 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутана. Свойства этого полимера аналогичны указанным ранее автором настоящего доклада, получившим эти полимеры в присутствии катионных катализаторов BF_3 , $SnCl_4$ и т. п. При полимеризации диенов (бутадиена и изопрена) под влиянием этилалюминийхлорида, а также $TiCl_4$, образуются аморфные нерастворимые полимеры с очень высокой температурой размягчения (410 и 370°, соответственно). Аналогичные превращения претерпевает натуральный каучук в растворах под влиянием $TiCl_4$ и этилалюминийхлорида. При этом также образуются аморфные, порошкообразные полимеры с температурой размягчения 370°. Можно полагать, что такие высокие температуры обусловлены особенностью структуры полимерной цепи, например наличием конденсированных шестичленных циклов. Такие циклы могут образоваться как вследствие вторичной полимеризации звеньев полибутадиеновой и полиизопреновой цепей, соединенных в положении 1,2- и 3,4-, так и благодаря последующим превращениям внутренних двойных связей, образовавшихся при полимеризации в положении 1,4.

При действии алкилалюминийгалогенида на растворы 1,4-полибутадиена наблюдается значительное уменьшение ненасыщен-

¹ Работа выполнена совместно с Белоновской, Черновой.

ности и повышение температуры стеклования полимера при одновременном сохранении его растворимости, что связано, по-видимому, с протеканием процессов внутримолекулярной циклизации по месту диаллильных связей¹. Пониженная ненасыщенность натрийбутадиеновых каучуков (около 85% от теорет.) находится, по-видимому, в связи с указанными процессами.

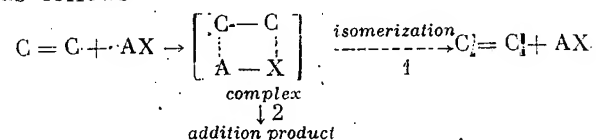
Литература

1. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, К. В. Данилович, Докл. АН СССР, 111, 1257, 1956.
2. G. Wittig, Angew. Chem., 62, 231, 1950.
3. M. A. Golub, J. Polymer Sci., 25, 373, 1957; I. Ameri. Chem. Soc. 81, 54, 1959.
4. M. A. Golub, J. Polymer Sci., 36, 523, 1959.
5. I. Z. Соонпен, Polymer. Sci., 36, 77, 1959; Rubb. Age, 85, 650, 1950.
6. Г. П. Белоневская, Б. А. Долгоплоск, Ж. Д. Чернова, Докл. АН СССР, 129, 105, 1959.

Summary

Ether induced isomerization of crotyllithium to 3-lithium butene-1 may be regarded as a model of reactions taking place in the chain growth process during organolithium initiated diene polymerization. In this reaction, as is well known, ethers and other complexing agents considerably increase the number of 1—2 (and 3—4) links in the chain.

Various ionic type catalysts (organoaluminum compounds, titanium halides, hydrohalic acids) induce the cis-trans isomerization of units of the polymer chain (natural rubber) at low temperatures. The process is accompanied by a significant fall in degree of unsaturation of the polymer. Apparently the reaction mechanism is as follows:



The oxidation of Ti^{3+} to Ti^{4+} under the influence of peroxides is accompanied by the formation of free radicals, initiating low temperature polymerization of monomers or structuration of rubbers.

¹ Работа выполнена совместно с Кропачевым, Кропачевой и Геллер.

The oxidation of Ti^{3+} to Ti^{4+} effected by hydroperoxides in hydrocarbon media is also accompanied by radical reactions, leading to oxidation and degradation of the polymers. These secondary reactions are depressed by the conventional inhibitors of radical reactions.

Alkylaluminumhalides formed during interaction of alkylaluminumnitrites with halides of variable valency metals are efficient cationic catalysts, inducing the polymerization of isobutylene and (3,3-bischloromethyl)-oxacyclobutane.

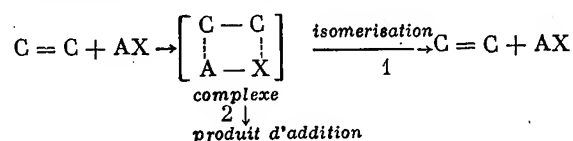
During polymerisation of butadiene and isoprene in the presence of alkylaluminumchloride amorphous, insoluble polymers are formed with very high softening temperatures (410 and 370° C., respectively).

Similar conversions are undergone by natural rubber in solution under the influence of titanium tetrachloride and alkylaluminumchloride. Under the action of alkylmagnesiumhalides 1,4 polybutadiene in solution shows a considerable loss in degree of unsaturation and an elevation of the glass temperature, preserving at the same time its solubility, which evidently is due to the occurrence of intramolecular cyclization at the diallyl links. Apparently associated with such processes is the diminished unsaturation of sodium butadiene rubber (ca. 85% of the theoretical).

Résumé

L'isomérisation de lithiomerotyle en 3-lithium-1-butène sous l'influence des éthers peut être considérée comme model pour les réactions qui se déroulent dans le processus de la croissance de chaîne pendant la polymérisation des diènes sous l'influence des organolithiens. On sait que dans le dernier cas les éthers et d'autres composés formant les complexes augmentent considérablement la quantité 1—2 (et 3—4) des motifs dans la chaîne.

Divers catalyseurs du type ionique (organo — aluminiums, galogénures de titane, acides hydrohalogéniques) provoquent à basse température cis-trans-isomérisation des motifs de chaîne polymérique accomplie (du caoutchouc naturel). Ce procédé est suivie par une diminution sensible de non-saturation du polymère. Le mécanisme de la réaction à ce qu'il paraît consiste en



L'oxydation Ti^{3+} en Ti^{4+} sous l'influence des hydroperoxydes est suivie par la formation des radicaux libres, amorçant à basses températures les processus de polymérisation des monomères ou de structuration des caoutchoucs.

L'oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} sous l'influence de l'oxygène en milieux hydrocarboniques est aussi suivie par le développement des réactions radicaliques menant à l'oxydation et à la destruction des monomères. Ces réactions secondaires sont réprimées par les inhibiteurs ordinaires des processus radicaliques.

Aluminium — alcoylgalogénures qui se forment au cours de l'interaction de l'aluminium — trialcoyle avec les galogénures des métaux à une valence variable sont des catalyseurs cationiques effectifs provoquant la polymérisation d'isobutylène et (3,3-bischlorométhyl)-oxacyclobutane.

Dans le cas de polymérisation de butadiène et d'isoprène sous l'influence de l'aluminium — alcoyldichloride on obtient les polymères amorphes et insolubles à très haute température de ramollissement (respectivement 410° et 370° C).

Les transformations analogiques sont subies par le caoutchouc naturel dans les solutions sous l'influence du tetrachlorure de titane et de l'aluminium — alcoyldichloride. Dans le cas de l'action du magnésien aux solutions de 1—4 polybutadiène on observe une diminution considérable de non saturation et l'élévation de température de transition du polymère avec la protection simultanée de sa solubilité, ce qui est lié apparemment aux déroulement des processus de cyclisation intramoléculaire suivant les liaisons diallyliques. La non — saturation positive des caoutchoucs sodium butadiéniques (environ 85 % de théorie) est évidemment liée avec les processus indiqués.

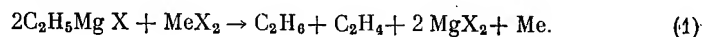
**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
И КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Б. Л. Ерусалимский, Ван Фо-сун,
А. П. Кавуненко
(СССР)*

Среди многочисленных исследований, посвященных полимеризации на катализаторах Циглера, отсутствуют работы по систематическому изучению магнийорганических соединений как компонентов комплексных катализаторов. Предпринимая работу в этом направлении, мы стремились, наряду с получением более полных данных о полимеризации, выяснить природу промежуточных стадий взаимодействия магнийорганических соединений с солями тяжелых металлов. Мы пытались выяснить, проходят ли эти реакции, часто приводящие к возникновению активных каталитических комплексов, через стадию образования свободных радикалов. Прежде всего нами будут изложены данные именно по этому вопросу.

**Взаимодействие магнийорганических соединений
с хлоридами кобальта и титана**

Со времени работы Кондырева и Фоминой [1] известно, что реакция между магнийгалогеналкилами и солями тяжелых металлов (Fe, Co, Cu и др.) приводит к образованию углеводородов за счет алкильных или арильных групп исходного магнийорганического соединения. Ионы тяжелых металлов восстанавливаются при этом до низких валентных состояний или до металла, например:



Чаще всего полагают, что указанная реакция протекает по свободнорадикальному механизму (например, [2—4]), хотя

существует и противоположная точка зрения [5, 6]. Ни одно из этих заключений не является экспериментально доказанным.

С целью выяснения вопроса о природе промежуточных стадий реакции (1) нами было изучено взаимодействие магнийбромэтила с хлористым кобальтом и с трех- и четыреххлористым титаном в присутствии окиси азота, стирола и α -метилстирола. Все эти соединения количественно улавливают свободные радикалы, благодаря чему изучение их влияния на выход и соотношение между этаном и этиленом представляет собой прямой путь для установления свободнорадикальных стадий. В случае возникновения в ходе реакции свободных радикалов $C_2H_5\cdot$ присутствие акцепторов свободных радикалов должно было бы полностью исключить образование этана и этилена. Показано, однако, что при проведении реакции между магнийбромэтилом и хлористым кобальтом при температуре от -20 до 40° окись азота, стирол и α -метилстирол не вызывают уменьшения выхода этана и этилена и не влияют на соотношение между ними. Аналогичные результаты были получены нами для взаимодействия магнийбромэтила с $TiCl_4$ и $TiCl_3$ [7, 8] (табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие магнийбромэтила (М) с хлоридами кобальта и титана (MeX) в диизоамиловом эфире

MeX	Молярное отношение	t, °C	Продолжительность опыта, часы	Акцептор (А)		Выход, % от теорет.	
				наименование	молярное отношение	этан	этилен
CoCl ₂	1:4,8	40	5	—	—	13	11
	1:4,8	40	5	α -Метилстирол	10	12	12
	1:4,1	-20	7	—	—	15	12
	1:4,1	-20	7	Стирол	14	15	13
TiCl ₄	1:1,6	20	2	—	—	52	20
	1:1,3	20	2	Окись азота	1	54	21
TiCl ₄	1:1,3	20	20	Стирол	38	56	23
TiCl ₃	1:2,4	100	5	—	—	32	13
	1:2,4	100	5	Окись азота	1	32	12

* Окись азота барботировали через реакционную смесь на протяжении всего опыта.

Из полученных результатов следует, что реакция между магнийбромэтилом и хлоридами титана и кобальта не проходит через стадию образования свободных радикалов, по крайней мере в изученных нами температурных пределах. К тому же заключению приводят результаты, полученные нами при изучении взаимодействия магнийорганических соединений с хлористым кобальтом в углеводородной среде. Отметим, что во всех случаях суммарный выход этана и этилена существенно отличается от теоретического. Для системы с участием хлористого кобальта это не связано с течением каких-либо побочных процессов, так как выход углеводородов становится количественным, если по окончании взаимодействия разложить реакционную смесь водой. Для систем с участием хлоридов титана, для которых выход этана значительно превышает выход этилена, это явление вызвано частичной полимеризацией этилена под влиянием комплекса, образующегося при реакции между солями титана и магнийбромэтилом. Основанием для подобного вывода служит то обстоятельство, что в данном случае разложение реакционной смеси водой не приводит к количественному выделению углеводородов (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Суммарный выход углеводородов, образующихся при реакции между магнийбромэтилом (М) и хлоридами металлов (MeX) и при последующем разложении реакционной смеси водой

MeX	Молярное отношение	Температура, °C	Выход, % от теорет.		Всего
			этан	этилен	
CoCl ₂	1 : 4,2	20	82	15	97
TiCl ₄	1 : 1,2	20	56	20	76
TiCl ₃	1 : 2,0	100	64	13	77

Полимеризация ненасыщенных углеводородов под влиянием системы $[C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg] - TiCl_4$

Сведения о полимеризации диеновых углеводородов в присутствии комплексных катализаторов ограничиваются краткими упоминаниями в работах [9, 10], причем только в одной из них [10] использовали растворимый магнийорганический компонент.

При создании каталитических комплексов с участием магния мы исходили из свободного от эфира растворимого в углеводородной среде магнийорганического компонента $[C_4H_9MgJ +$

$+ (C_4H_9)_2Mg]$, образующегося при проведении магнийорганического синтеза, например, в кумоле при повышенной температуре [11]. В табл. 3 приведены данные о структуре полиизопрена и полибутадиена, полученных при различных соотношениях компонентов катализатора.

Таблица 3
Полимеризация изопрена и бутадиена под влиянием комплексов магнийорганического компонента (К) с четыреххлористым титаном (Т)

Мономер	Молярное отношение	t, °C	Содержание звеньев в полимере, %			
			1,4-		3,4-	1,2-
			цис-	транс-		
Изопрен	1 : 1	50	0	98	2	0
	1,5 : 1	50	84	14	2	0
	2 : 1	50	35	60	4	1
	4 : 1	50	33	50	15	2
	2 : 1	0	70	27	1	2
Бутадиен	4 : 1	20	22	28	—	50
	2 : 1	20	52	42	—	6

Связь между микроструктурой полимерной цепи и составом каталитического комплекса может быть доказана результатами изучения относительного содержания различных валентных форм титана в каталитической системе при различных исходных соотношениях между компонентами катализатора. Такие данные получены нами пока только для одной температуры (табл. 4).

Таблица 4
Взаимодействие магнийорганического компонента (К) с четыреххлористым титаном при 25° в течение 2 час.

Молярное отношение	Найдено в осадке, %		Найдено в фильтрате Ti^{4+} , %	Всего найдено титана, %
	Ti^{3+}	Ti^{4+}		
1 : 1	0	72,0	26,0	98,0
1,5 : 1	3	96,0	0	99,0
2 : 1	19,3	79,3	0	98,6
4 : 1	57,5	37,6	0	95,1

Та же система весьма эффективна для полимеризации этилена и пропилена. Полимеризация последнего может быть осуществлена при комнатной температуре без применения внешнего давления. Замена четыреххлористого титана треххлористым позволяет повысить содержание кристаллической фракции полипропилена, но полимеризация становится в этом случае заметной только при 80° (табл. 5).

Таблица 5

Полимеризация пропилена под влиянием комплексов магнийорганического компонента (К) с хлоридами титана (Т)

Т	Молярное отношение	t, °C	Ф р а к ц и я					
			растворимая			нерастворимая		
			в кипящем гептане					
			выход, %	кристалличность, %	т. плавления, °C	выход, %	кристалличность, %	т. плавления, °C
TiCl ₄	2 : 1	50	27	41	110—115	23	56	160—165
	4 : 1	50	29	43	110—115	26	60	160—165
TiCl ₃	4 : 1	80	27	41	110—115	36	64	162—167

Полимеризация изопрена под влиянием магнийорганических соединений

В ходе изучения процесса полимеризации в присутствии комплексных катализаторов с участием магнийорганических соединений мы установили, что сами магнийорганические соединения (без сокатализаторов) вызывают полимеризацию изопрена при повышенной температуре [12]. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения о возможности полимеризации диеновых углеводородов под влиянием магнийорганических соединений. Для возбуждения полимеризации мы использовали свободные от эфира магнийбутилгалогениды, дибутилмагний и гомогенные системы $[C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg]$ и $[C_6H_5MgCl + (C_6H_5)_2Mg]$. Полимеризацию проводили при 90° и при концентрации мономера в растворе около 60 мол. %. Основная отличительная особенность полиизопрена, полученного в этих условиях, заключается в том, что он состоит практически полностью из звеньев 3, 4, причем природа галогена в магнийорганическом соединении не влияет на микро-

структуру полимерной цепи (табл. 6). Эта особенность проявляется в значительном повышении температуры стеклования, которая колеблется для указанных полимеров около -10° . Несмотря на пониженную ненасыщенность (около 80%) все полимеры полностью растворимы в бензоле, что позволяет высказать предположение о внутримолекулярной циклизации полимерной цепи. Комплексообразующие агенты (диэтиловый эфир и триэтиламин) заметно понижают скорость полимеризации изопрена, что сопровождается уменьшением содержания звеньев 3, 4. При молярном соотношении между указанными агентами и магниорганическим компонентом, равном 2, содержание звеньев 3, 4 в полимере составляет 83—85%.

Получены первые данные о расходовании первичных магниорганических соединений в ходе процесса полимеризации. При исходном соотношении, равном 0,02 и при глубине полимеризации, равной 30% расходуется около 70% магниорганического соединения.

Таблица 6

Полимеризация изопрена (И) под влиянием магниорганических соединений (К) в кумоле при 90° , молярная концентрация изопрена 50—65%

К		Молярное отношение	Время, часы	Выход, %	Характеристика полимера			
наименование	количес- во, моли				содержа- ние звень- ев, 3,4	$T_{\text{с.}}$ °C	$[\eta]$	ненасы- щенность, %
Система магний- йодбутил + ди- бутилмагний .	0,003	0,02	20	28	96	—9	0,82	84
Магнийхлорбу- тил	0,003	0,02	40	29	99	—	0,75	77
Магнийбромбу- тил	0,007	0,04	22	20	98	—12	0,84	80
Магниййодбутил .	0,003	0,01	43	14	97	—5	0,88	80
Магнийдибутил .	0,003	0,02	40	12	98	—	0,75	80
Система магний- хлорфенил + ди- фенилмагний .	0,001	0,007	40	8	93	—8	0,92	83

Литература

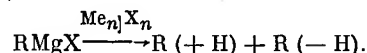
1. Н. В. Кондырев, Д. А. Фомина, ЖРФХО, 47, 190, 1915.
2. M. Kharash, E. Fields, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2316, 1941.
3. K. Ziegler, W. Heschelhammer, Liebigs Ann., 567, 56, 1950.

4. H. Gilman, R. Jones, L. Woods, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3877, 3882, 1953.
5. E. Bickley, J. Gardner, J. Org. Chem., 5, 126, 1940.
6. A. Wilds, W. McCormack, J. Org. Chem., 14, 45, 1949.
7. Ван Фо-сун, Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский, Тезисы докладов на VIII Менделеевском съезде. Секция органической химии и технологии, Москва, Изд. АН СССР, 1959, 393.
8. Ван Фо-сун, Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, № 3.
9. Б. А. Долгопоск, Л. М. Романов, Б. Л. Ерусалимский, В. Я. Богомольный, Докл. АН СССР, 115, 731, 1957.
10. J. Furukawa et al., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 61, 1353, 1958.
11. Bryce-Smith, G. Cox, J. Chem. Soc., 1958, 1050.
12. Ван Фо-сун, Б. А. Долгопоск, Б. А. Ерусалимский, Высокомолек. соедин., 2, № 2, 1960.

Summary

The nature of the intermediate stages of reaction between organometallic compounds and heavy metal salts still remains to be elucidated. This reaction which can be utilized to initiate polymerization leads to the formation of hydrocarbons from the alkyl or aryl groups of the initial organometallic compound. Thus ethane and ethylene are formed on interaction between ethylmagnesium halide and the salts of cobalt, copper, titanium, etc.

With the purpose of throwing some light on the nature of the intermediate stages of this reaction we undertook a study of the behavior of a number of systems of the type $MgRX - Me_nX_n$ in the presence of the free radical acceptors, styrene, methylstyrene and nitrogen oxide. We showed that these agents affect neither the yield nor the ratio of the hydrocarbons formed according to the scheme:



This leads to the conclusion that there are no free radical stages in this reaction, at least for the cases investigated.

In contrast to the majority of published procedures, — for preparing the magnesium-containing catalyst complexes we employed an organomagnesium component ($C_4H_9MgI + (C_4H_9)_2Mg$) free of ether and soluble in the hydrocarbon medium. The catalyst produced from the interaction of the above component with titanium tetrachloride was used to polymerize ethylene, propylene, butadiene and isoprene.

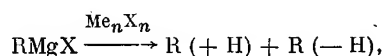
The ratio of monomer units in the polydiene chain is to a considerable extent determined by the ratio of the catalyst components. A study of the composition of the complexes formed on variation of the component ratios showed that a correlation exists between the polymer structure and the relative Ti^{+3} and Ti^{+2} contents in the catalyst.

The organomagnesium compounds have been found capable of initiating alone (in the absence of the cocatalyst) the polymerization of isoprene at elevated temperatures. The polyisoprene produced under such conditions contains about 90% 3,4 links. The ratio of the units in the polymer is practically independent of the nature of the halogen and radical in the organomagnesium compound. The complexing agents, diethyl ether and triethylamine, lower the rate of polymerization of isoprene and diminish to some extent the amount of 3,4 links in the polymer chain.

Data have been obtained on the consumption of the initial organomagnesium compounds in the course of the polymerization reaction.

Résumé

La nature des stades intermédiaires d'interaction des organomagnésiens et des sels de métaux lourds jusqu'à présent restait inconnue. Cette réaction pouvant être utilisée pour l'amorçage du processus de polymérisation aboutit à la formation des hydrocarbures aux dépens des groupes alcoylés et aroylés d'organomagnésien par exemple d'éthane et d'éthylène en cas de l'interaction entre le chlorure d'éthylmagnésien et les sels de cobalt, de cuivre, de titane etc. En nous proposant d'établir la nature de stades intermédiaires de cette réaction nous avons étudié la conduite de plusieurs systèmes du type de $MgRX - Me_nX_n$ en présence des accepteurs des radicaux libres — du styrène, du méthylstyrène et de l'oxyde de nitrogène. Nous avons montré que ni le rendement ni le rapport des hydrocarbures formés selon la réaction ci-dessous ne sont influencés par les agents indiqués.



ce qui permet de faire une conclusion sur l'absence des stades radicalaires au processus d'interaction du magnésien alcoyle et les sels de métaux lourds au moins pour les systèmes et conditions que nous avons examinés.

En formant les complexes catalytiques avec la participation de magnésium pour polymériser les oléfines et diènes nous sommes partis, contrairement à la plupart des travaux publiés, du composant organo-magnésique exempt d'ester et soluble dans un milieu hydrocarboné. Pour la polymérisation de l'éthylène, du propylène, du butadiène et de l'isoprène a été mis en jeu un catalyseur qui forme par suite de l'interaction du composant indiqué et le tétrachlorure de titane.

Le rapport des motifs en chaîne polydiéniques en large mesure est déterminée par le rapport des composants de catalyseur. L'étude de la composition des complexes naissants à divers rapports des composants donne la possibilité d'attribuer la structure du polymère au contenu relatif Ti^{+3} et Ti^{+2} dans le complexe catalytique.

On a établi qu'à température élevée les organo-magnésiens eux-mêmes (en l'absence des cocalysateurs) excitent la polymérisation d'isoprène. Le polyisoprène ainsi obtenu comprend à peu près 90% des motifs 3,4. Le rapport des motifs en polyisoprène pratiquement ne dépend pas de la nature de halogène et de radical en organo-magnésien. Les agents, qui forment des complexes — l'ester diéthylique et le triéthylamine — diminuent la vitesse de polymérisation d'isoprène et causent quelque diminution de la présence des motifs 3,4 en chaîne polymérique. Les données sur la dépense des organo — magnésiens au cours de polymérisation ont été obtenues.

25X1

Page Denied

Next 7 Page(s) In Document Denied

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ДЕТАЛЕЙ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*С. Е. Бресслер, М. И. Мосевичкий,
Н. Я. Поддубный, Ш и Гуан-и*

(СССР)

В настоящее время с целью получения полимеров, характеризующихся высокорегулярным строением молекулярных цепей, широко используют комплексные катализаторы типа катализаторов Циглера. В связи с этим принципиальное значение приобретает выявление механизма отдельных стадий процесса полимеризации под действием этих катализаторов. В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты исследования механизма полимеризации изопрена под действием комплексного катализатора, образующегося при взаимодействии $Al(изо-C_4H_9)_3$ (I) и $TiCl_4$ (II), полученные на основании данных седиментации полимеров в ультрацентрифуге в сочетании с данными кинетики полимеризации.

Ранее нами было показано [1], что при полимеризации изопрена под действием указанного катализатора рост макромолекул происходит очень быстро, и интервал времени от момента зарождения активной цепи до ее дезактивирования исчисляется малыми долями минуты. Вследствие этого в системе практически сразу устанавливается стационарное состояние. Однако экспериментально полученные с помощью ультрацентрифуги молекулярно-весовые распределения полимеров коренным образом отличаются от равновесных распределений, соответствующих известным до настоящего времени кинетическим схемам полимеризации. Они характеризуются сравнительно малой дисперсией и, главное, сильно смещены в высокомолекулярную область; в полимере в большинстве случаев практически отсутствуют макромолекулы с молекулярным весом менее 200—300 000.

Приведенные особенности изучавшихся нами полимеров могут быть интерпретированы лишь на основании новых гипотез.

тез, ибо никакой известный механизм не приводит к узким молекулярно-весовым распределениям при наличии реакций ограничения цепи. Необходимо искать механизм ограничения, весьма чувствительный к молекулярному весу (длине) цепи, вследствие чего обрыв цепи происходит лишь в определенном достаточно узком интервале молекулярных весов. Мы полагаем, что этот механизм обусловлен гетерогенностью реакции полимеризации, т. е. тем фактом, что во время своего роста полимерная цепь прикреплена одним концом к каталитическому комплексу на поверхности катализатора. Закрепление конца макромолекулы на плоскости накладывает ограничения на возможные конфигурации полимерной цепи, так как полупространство по ту сторону ограничивающей плоскости оказывается запрещенным для ее сегментов. Следовательно, отрыв и удаление макромолекулы от поверхности будут сопровождаться возрастанием конфигурационной энтропии на величину ΔS , равную разности логарифмов статистических сумм для цепи вблизи «стенки» и вдали от нее.

Используя для подсчета числа возможных конфигураций полимерной цепи метод квазирешетки с координационным числом γ для сегментов, находящихся в объеме, и $\gamma/2$ для сегментов, оказавшихся на поверхности, мы определили, что «дефект» конфигурационной энтропии (ΔS) возрастает с увеличением числа кинетических сегментов в полимерной цепи (Z) согласно уравнению

$$\Delta S = k V \bar{z} \quad (1)$$

(k — постоянная Больцмана).

Вероятность нахождения макромолекулы в растворе (x) или у поверхности ($1 - x$) определяется статистическим распределением Гиббса, параметром которого является свободная энергия процесса перехода полимерной молекулы в раствор (ΔF):

$$\frac{x}{1-x} = e^{-\frac{\Delta F}{kT}} = e^{-\frac{\Delta U - T\Delta S}{kT}}, \quad (2)$$

где ΔU — энергия, которую необходимо затратить для отрыва полимерной молекулы от поверхности катализатора.

На основании соотношений (1) и (2) нами было получено следующее уравнение молекулярно-веса распределения полимера:

$$\frac{dw_i}{dM} = \frac{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{M}{rM_0}} e^{-\frac{\Delta U}{kT}} + \sqrt{\frac{M}{rM_0}}}{\left(1 + e^{-\frac{\Delta U}{kT}} + \sqrt{\frac{M}{rM_0}}\right)^2}, \quad (3)$$

где w_i — весовая доля; r — число мономерных звеньев в кинетическом сегменте; M_0 — молекулярный вес мономера.

Это распределение характеризуется кривой, дисперсия которой ($\delta M/M$) определяется уравнением

$$\frac{\delta M}{M} \approx \frac{3kT}{\Delta U} \quad (4)$$

Таким образом, дисперсия кривой распределения определяется энергией связи растущей полимерной молекулы с поверхностью катализатора. Следует, по-видимому, считать, что переход макромолекулы в раствор сопровождается разрывом мостиковой связи между атомами титана и алюминия в активном комплексе ($\Delta U \approx 15-20$ ккал/моль).

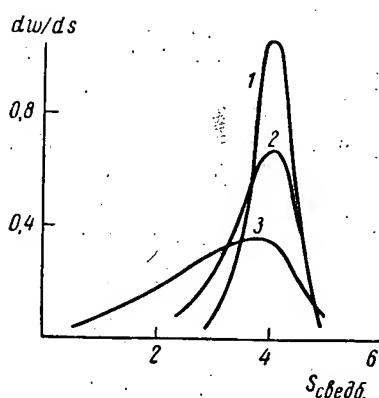


Рис. 1. Молекулярно-весовые распределения полиизопренов.

Al (изо- C_4H_8)₂ + $TiCl_4$ = 1 : 1. Катализатор выдержан в течение суток. Температура полимеризации $0^\circ C$.

при низкой температуре (0°) под действием выдержанного в течение суток катализатора при соотношении компонент I и II, равном 1 : 1. На рис. 1 приведена кривая распределения этого полимера в координатах $dw_i/dS - S$ (константа седиментации), которое характеризуется дисперсией, равной 0,1, что соответствует дисперсии кривой распределения по молекулярным весам $\approx 0,15$.

Описанный механизм хорошо сочетается с предположением Натта о наличии обратимой диссоциации активного комплекса, вследствие чего растущая полимерная цепь с атомом Al на конце периодически отсоединяется от поверхности катализатора, а затем путем взаимодействия с титаном вновь к ней прикрепляется с образованием активного комплекса и продолжает свой рост [2]. Этот процесс «обратимого» отрыва может обеспечить практическое установление распределения согласно урав-

нению (2), смысл которого заключается в том, что после достижения определенного молекулярного веса начинает выполняться условие $T \Delta S \gg \Delta U$, вследствие чего обратный процесс присоединения макромолекулы к поверхности становится весьма маловероятным, так как он должен сопровождаться уменьшением свободной энергии.

Таким образом, комплексные катализаторы отличаются не только стереоспецифичностью, но и обеспечивают в определенных условиях получение полимеров с высокой степенью гомогенности.

Изложенный выше механизм ограничения цепей проявляется, однако лишь в том случае, если рост макромолекул не обрывается ранее. Одним из факторов, вызывающих «преждевременный» обрыв молекулярных цепей, является наличие в катализаторе свободного триизобутилалюминия [3]. Этот факт был нами проверен специальными опытами, в которых приготовленный заранее катализатор (I : II = 1 : 1) вводили в мономер, содержащий дозированные количества $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$. При этом в начале полимеризации, пока избыток $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ остается в свободном состоянии, скорость полимеризации сохраняется примерно такую же, какой она была бы без добавки свободной алюминийорганической соединения (рис. 2), но молекулярно-весовые распределения полимеров резко сдвигаются в область низких молекулярных весов (рис. 3). Эти факты свидетельствуют о том, что механизм ограничения цепей под действием несвязанного химически алюминийорганического соединения сходен с механизмом реакции переноса, т. е. идет с регенерацией активных центров. По той же причине при полимеризации свежеприготовленным катализатором (при соотношении I : II = 1 : 1), в котором еще содержится некоторое количество свободного $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, в образующемся полимере обнаруживаются низкомолекулярные фракции, отсутствующие при полимеризации таким же катализатором, выдержанным в течение суток (кривая 1, рис. 3 и рис. 4).

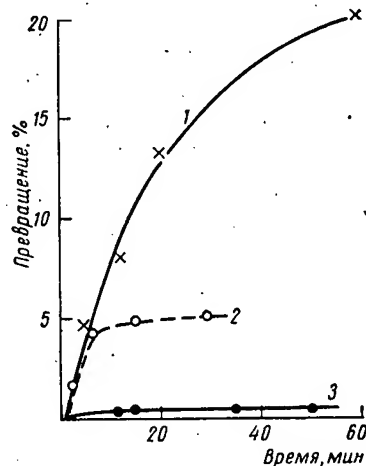


Рис. 2. Кривые кинетики полимеризации изопрена при 30°.

1 — $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1$;
2 — то же + $0,5\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ (с мономером); 3 — $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1,5 : 1$.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что при каталитической полимеризации обрыв молекулярных цепей по механизму переноса проявляется лишь в частном случае наличия в системе свободного алюминийорганического соединения или других компонент, способных к реакциям переноса.

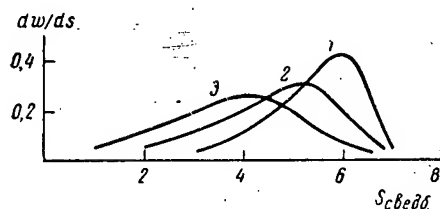


Рис. 3. Молекулярно-весовое распределение полимеров изопрена (температура полимеризации 30°).

1 — свежий катализатор $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1$; 2 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1 + 0,5 \text{ Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (с мономером); 3 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1 + 1 \text{ Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (с мономером).

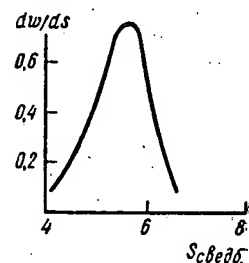


Рис. 4. Молекулярно-весовое распределение полиизопрена.

$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1,5 : 1$. Катализатор выдержан в течение суток. Температура полимеризации 30°.

При отсутствии указанных компонент обрыв молекулярных цепей происходит по специфическому для гетерогенной полимеризации механизму, изложенному выше.

Л и т е р а т у р а

1. С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, Н. Н. Чеснокова, Ж. техн. физ., 28, 2487, 1958.
2. G. Natta, J. Pasquon, Atti Accad. Naz. Lincei. Rendi Sc. fis. 26, № 5, 617, 1959.
3. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Chim. e Ind., 40, 97, 1958.

Summary

For the purpose of shedding light on some details of the mechanism of isoprene polymerization by means of the complex catalyst $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ an analysis has been made of the data on the molecular weight distribution (MWD) of the polymers.

A relation has been established between the character of the polymerization process and the degree of dispersity of the catalyst.

In particular it has been shown that for very small catalyst particles polymerization proceeds slowly and is a non-stationary process. The MWD of the polymers changes with time. On increasing the catalyst particle size above certain, critical dimensions required for carrying out heterogeneous catalysis a stationary MWD of the polymers sets in, remaining unchanged up to the end of the process.

An investigation of the MWD of the polymers obtained at various catalyst component ratios and various methods of addition to the monomer permitted a number of details of the chain breaking mechanism in catalytic polymerization to be elucidated. Chain breaking has been shown to be not the result of interaction of growing chains with free organoaluminum compounds present in the solution (the mechanism proposed by Natta) but rather to be determined by the structure of the complex catalyst.

Résumé

Pour l'étude de quelques détails du mécanisme de polymérisation d'isoprène en présence de catalyseur complexe $[(TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3)]$ on effectuait une analyse des données suivant la répartition des poids moléculaires (RPM) des polymères.

On a établi comment la nature du processus de polymérisation d'isoprène dépend du degré de finesse du catalyseur. En particulier on a révélé qu'aux petites dimensions du catalyseur le processus de polymérisation s'exécute lentement et n'est pas stationnaire. Ici RPM des polymères change dans le temps. Dans le cas de l'accroissement des dimensions des particules du catalyseur jusqu'à la grandeur dépassant la grandeur critique qui est nécessaire pour l'exécution de catalyse hétérogène on établit la RPM stationnaire de polymère qui ne change pas jusqu'à la fin du processus.

L'étude du caractère de RPM des polymères, obtenus avec de divers rapports entre les constituants du catalyseur et différents procédés de leur introduction en monomère a permis de faire voir certains détails du mécanisme de rupture de chaîne durant une polymérisation catalytique. On a montré que la rupture de chaîne n'est pas due à l'interaction des chaînes croissantes et organo-aluminiums qui sont présents dans la solution (mécanisme proposé par Natta), mais à la structure de catalyseur complexe.

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

*В. Н. Цветков, С. Я. Магарик,
Н. Н. Бойцова, М. Г. Окунева*

(СССР)

Как известно, суждение о стереорегулярности [1, 2] строения молекулярной цепи полимера чаще всего делают на основании данных о его способности к кристаллизации.

Однако способность к кристаллизации определяется, по-видимому, не только стереорегулярностью цепи, но зависит и от физико-химических условий, в которых находятся молекулы в полимерном образце. Поэтому не всякий стереорегулярный полимер может быть переведен обычными способами в кристаллическое состояние [3—5].

В связи с этим особый интерес представляют методы исследования стереорегулярности, основанные на непосредственном изучении свойств индивидуальных молекул, зависящих от строения последних и мало подверженных влиянию вторичных факторов.

Статистическая теория показывает, что стереоспецифичность строения цепи, в принципе, может влиять на ее конфигурацию и дипольный момент, изменяя ее гибкость (степень свернутости [6—8]). Однако экспериментальные работы не обнаружили различия в размерах и гидродинамических свойствах макромолекул изотактического и атактического полистирола и полипропилена в растворе.

Другая возможность исследования стереоспецифичности полимера возникает при использовании оптической анизотропии его молекул — свойства более чувствительного к строению молекулярной цепи, чем ее размеры.

Нам представляется, что кроме «конфигурационного» влияния [9, 10] стереорегулярность цепи может непосредственно влиять на оптические свойства мономерного звена, и, следовательно, и всей молекулы [11, 15], практически не изменяя гибкости [16, 17], основной цепи, т. е. ее размеров.

Полистирол [18]

С целью определения оптической анизотропии изотактического и атактического полистиролов, исследовали двойное лучепреломление в потоке их растворов в бромформе. В этой системе разность поляризуемостей статического сегмента молекулы ($\alpha_1 - \alpha_2$) может быть определена по характеристическим значениям двойного лучепреломления $[n]$ и вязкости $[\eta]$ растворов [19].

Методика оптических и вискозиметрических измерений описана ранее [13—15].

Особое внимание было уделено проверке оптической чистоты раствора. Отсутствие сколько-нибудь заметного количества коллоидных примесей (нерастворимых кристаллитов, мицелл) было показано измерением двойного лучепреломления в магнитном поле (Коттон-Муттон-эффект) и определением степени деполяризации и асимметрии светорассеяния раствора.

Сегментная анизотропия изотактического полимера более чем в полтора раза превышает величину ($\alpha_1 - \alpha_2$) для атактического, совпадая с нею по знаку (табл. 1).

Таблица 1

Характеристические значения двойного лучепреломления $[n]$, вязкости $[\eta]$ и сегментная анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$) молекул атактического и изотактического полистиролов

Полимер	$[\eta]$, 100 мл/г	$[n] \cdot 10^{-10}$	$[n]/[\eta] \cdot 10^{-10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{-25}$ см ²
Атактический . . .	2,6	—34	—13,1	—146
Изотактический . .	2,6	—52	—20,0	—224

При обсуждении этого результата следует иметь ввиду принципиальную возможность двух указанных ранее факторов, влияющих на оптическую анизотропию молекулярной цепи: изменение гибкости цепи и изменение оптических свойств мономера. В случае полистирола первый практически исключается, так как для этого полимера на размеры молекул стереорегулярность не влияет.

Напротив, второй фактор в рассматриваемом случае играет решающую роль. Действительно, хорошо известно, что большая отрицательная анизотропия мономерного звена и всей молекулы полистирола, в основном, определяется анизотропией боковых фенильных групп, плоскости которых, совершая вращательные колебания около связи $C_{алифатич.} - C_{ароматич.}$, имеют преимущественное направление, нормальное к направлению

цепи главных валентностей. Заторможенность этих вращений в боковых группах, обусловленная взаимодействием последних, должна возрастать при переходе от атактической формы к изотактической, поскольку в последней расстояние между боковыми радикалами цепи значительно сокращено. Торможение этих вращательных колебаний, очевидно, должно увеличить отрицательную анизотропию мономерного звена, а следовательно, и всей цепи, что и обнаруживают наши опыты.

Полиметилметакрилат

Изотактический полиметилметакрилат (ПММА) был впервые получен Коротковым методом гомогенной каталитической полимеризации, в присутствии металлоорганического катализатора [4]¹.

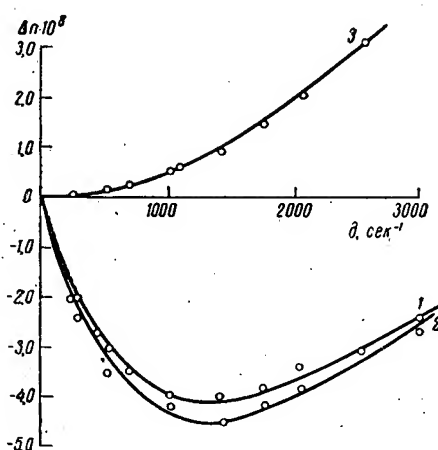


Рис. 1. Динамическое двулучепреломление нефракционированного изотактического ПММА в бензоле.

1 — до центрифугирования; 2 — после центрифугирования; 3 — после нагревания до +55°.

Для сравнительного исследования был использован обычный атактический ПММА, полученный по радикальному механизму.

Предварительное изучение двойного лучепреломления в потоке растворов изотактического ПММА в бензоле показало наличие в растворе коллоидных примесей (кристаллиты, мицел-

¹ Образец изотактического ПММА был предоставлен нам Коротковым.

лы), приводивших к причудливой зависимости $\Delta n = f(g)$ (рис. 1). Роль нерастворимых кристаллитов в наблюдаемом двулучепреломлении могла быть уменьшена переосаждением, центрифугированием и длительным нагреванием раствора.

Поэтому для количественного исследования изотактический ПММА был фракционирован дробным осаждением гексаном из бензола. Критерием чистоты растворов служило их нормальное поведение в явлениях светорассеяния, динамического и электрического двойного лучепреломления. Так как в первых двух фракциях мы не достигли необходимой степени очистки, они были исключены из дальнейшего количественного изучения.

Таблица 2

Молекулярные веса, характеристические значения вязкости и двойного лучепреломления и сегментная анизотропия атактического и фракций изотактического ПММА

Фракция	В бензо- ле $[\eta]$	$[\eta] 10^6$	$\frac{[\eta]}{[\eta]} 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) 10^{25}$ по работе [19]	$M \cdot 10^{-5}$ по светорас- сеянию	$M \cdot 10^{-5}$ по формуле работы [20]
III	0,82	1,86	2,19	26,1	3,40	3,24
IV	0,58	1,20	2,07	24,7	2,00	2,07
VI	0,50	—	—	—	1,50	1,70
VII	0,37	1,94	1,94	23,2	—	1,15
VIII	0,28	1,78	1,78	21,3	—	0,80
Нефракционирован- ный атактический ПММА	1,20	0,18	0,15	1,8	—	5,20

Молекулярные веса M некоторых фракций были определены по светорассеянию их растворов в этилацетате (табл. 2). Измерение характеристических вязкостей $[\eta]$ этих же фракций в бензоле показало, что для изотактического образца остается справедливой зависимость, установленная ранее для атактического ПММА [20].

Последнее обстоятельство показывает, что гидродинамические (вязкостные) размеры, а следовательно, и гибкость молекулярных цепей ПММА в бензоле, не меняется с изменением стереорегулярности образца.

Оптическая анизотропия хорошо очищенных растворов ПММА в бензоле была определена также, как при исследовании полистирола. Соответствующие характеристические величины представлены в табл. 2. Величина оптической анизотропии

атактика совпадает по порядку величины с полученными ранее результатами [12].

Оптическую анизотропию ПММА определяли также путем изучения двойного лучепреломления при растяжении пленок

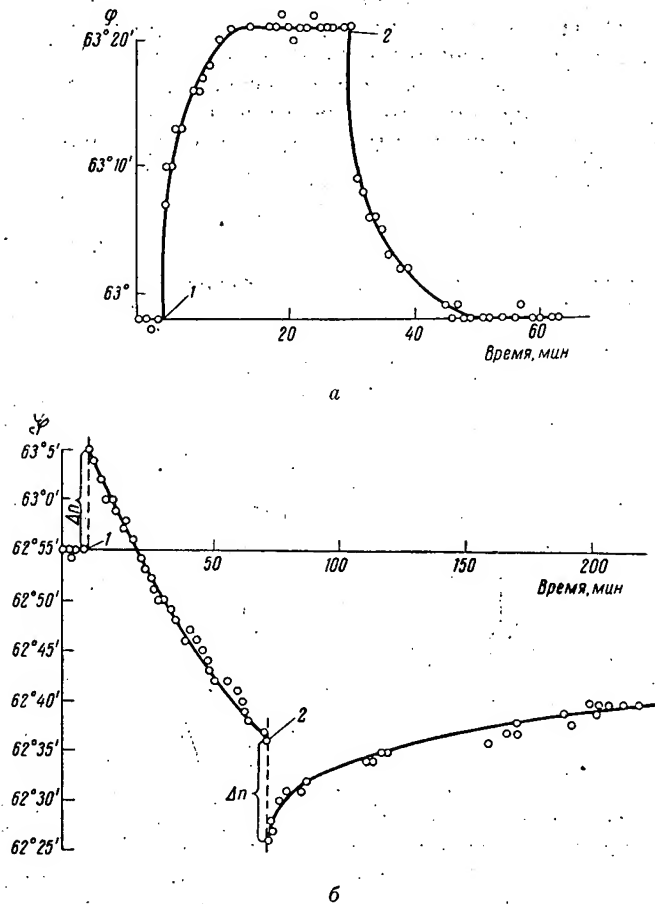


Рис. 2. Изменение двулучепреломления изотактического ПММА, фракция VII, во времени после приложения и снятия постоянной нагрузки.

1 — нагрузка; 2 — снятие нагрузки. а : температура 48° , нагрузка 2,5 г; б : температура 62° , нагрузка 500 мг.

(фотоэластический эффект) [11]. На рис. 2,а изображена типичная кривая временной зависимости двойного лучепреломления, наблюдаемая для фракций изотактического ПММА при постоянном растягивающем напряжении P ниже температуры стек-

лования ($T_g \approx 50^\circ$). Вещество обнаруживает положительный фотоэластический эффект со значительным запаздыванием (значительное время релаксации).

Временная зависимость двулучепреломления, наблюдаемая при температурах выше T_g , имеет иной вид (см. рис. 2, б). При создании постоянного напряжения практически мгновенно устанавливается положительная анизотропия. Дальнейший ход кривой отчетливо обнаруживает отрицательную анизотропию, нарастающую со временем. При снятии напряжения положительный эффект мгновенно исчезает, тогда как отрицательная анизотропия лишь медленно убывает во времени.

Мы полагаем, что наблюдаемая картина иллюстрирует наличие двух механизмов ориентации молекулярных цепей при растяжении изотактического ПММА. Первый, положительный, эффект вызван ориентацией молекулярных цепей аморфной части полимера (высокоэластический эффект). Он эквивалентен явлению двойного лучепреломления в потоке хорошо очищенных растворов.

Второй, отрицательный, эффект является результатом ориентации цепей, связанных в кристаллиты. Он соответствует отрицательному электрическому и динамическому двойному лучепреломлению, наблюдаемому в растворах первых, высокомолекулярных фракций (см. рис. 1, а).

По равновесным значениям двойного лучепреломления вычислен фотоэластический коэффициент $\epsilon = \frac{\Delta n}{p}$ при различных температурах. Результаты представлены на рис. 3.

В табл. 3 приведены величины ϵ и $(\alpha_1 - \alpha_2)$, вычисленные по статистической теории фотоупругости [9, 21].

Более чем десятикратное повышение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ анизотропии изолированных молекул изотактического полимера по сравнению с анизотропией атактического полимера не может быть объяснено изменением конфигурационных свойств молекулярной цепи с ростом ее стереорегулярности, ибо размеры цепей при этом не меняются (см. табл. 2).

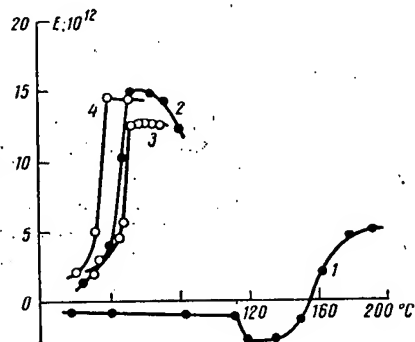


Рис. 3. Зависимость фотоэластического коэффициента от температуры.

1 — атактический ПММА; 2 — изотактический ПММА, фракция III; 3 — изотактический ПММА, фракция VIII; 4 — изотактический ПММА, нефракционированный.

Таблица 3.

Анизотропия изотактического и атактического ПММА по данным фотоэластических измерений

ПММА	Фракция	$\epsilon \cdot 10^{12}$	$\epsilon_{\text{ср}} \cdot 10^{12}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$
Изотактический	III	15,0	14,4	3,75
	VII	12,7		
	нефракционированный	14,6		
Атактический	нефракционированный	4,7		1,75

Очевидно, как и в случае полистирола, причину этих различий следует искать во влиянии стереорегулярности на оптические свойства мономера.

Оценить величину этого влияния можно, считая, что число мономерных звеньев в геометрическом и оптическом сегментах совпадает [9, 11, 12]. Тогда нетрудно показать справедливость приближенного соотношения:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a_{||} - a_{\perp}} \approx 1,5 \frac{h_0^{-2}}{h_f^{-2}}$$

Здесь $a_{||} - a_{\perp}$ — разность поляризуемостей мономерного звена в системе координат, связанной с поливинильной транс-цепочкой, h_f^{-2} — средний квадрат статистической длины поливинильной цепи при свободном вращении вокруг валентных связей, h_0^{-2} — та же величина для реальной цепи в θ точке.

Полагая для ПММА $\frac{h_0^{-2}}{h_f^{-2}} \approx 5$, находим $(\alpha_1 - \alpha_2) \approx 7,5 (a_{||} - a_{\perp})$ и, следовательно, $(a_{||} - a_{\perp})_{\text{изотакт.}} = 3,2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $(a_{||} - a_{\perp})_{\text{атакт.}} = 0,24 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Подробный анализ [11] показывает, что для объяснения наблюдаемого ничтожно малого положительного значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ атактического ПММА приходится допустить практически полную свободу вращения вокруг валентных связей в боковой эфирной группе ПММА, тогда как незначительное торможение этого вращения приводит к отрицательной анизотропии молекулы. По-видимому, эта заторможенность играет основную роль в кристаллической фазе изотактического ПММА, оптическая анизотропия которого отрицательна.

Напротив, для молекул аморфного (или растворенного) изотактического полимера более существенная роль принадлежит

другому эффекту — деформации (увеличении) валентного угла в основной цепи вследствие отталкивания тяжелых эфирных групп, сближенных в изотактическом полимере. Путем приближенного расчета [22] можно показать, что для возникновения положительной оптической анизотропии мономерного звена равной $3,2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, наблюдаемой у изотактического полимера, достаточно допустить раскрытие валентного угла до 130° , что, например, близко к величине, требуемой для объяснения анизотропии молекулы полиизобутилена [22].

Таким образом, изложенная работа показывает, что в обоих исследованных случаях (полистирол и ПММА) оптическая анизотропия мономерного звена (а следовательно и всей молекулы) весьма чувствительна к стереоспецифичности цепи, и, следовательно, может служить количественной мерой ее стереорегулярности. В какой мере это свойство является общим для полимеров различного строения — могут решить лишь дальнейшие экспериментальные исследования.

Литература

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 16, 143, 1955.
2. G. Natta, Makromolek Chem, 16, 243, 1955.
3. W. Goode, Доклад на Гордоновской конференции, 1958.
4. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
5. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, Makromolek, Chem, 28, 253, 1958.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 28, 213, 1954.
7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 24, 1998, 1954.
8. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., 27, 2744, 1957.
9. W. Kuhn, F. Grun, Kolloid. Z., 101, 248, 1942.
10. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физики, 28, 801, 1958.
11. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. тех. физ., 28, 98, 1958.
12. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
13. В. Н. Цветков, Э. Ф. Фрисман, Л. С. Мухина, Ж. эксп. и теор. физ., 30, 649, 1956.
14. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Ж. техн. физ., 29, 885, 1959.
15. В. Н. Цветков, С. Я. Любина. Высокомолек. соед., 1, 857, 1959.
16. В. Н. Цветков, С. И. Клеини, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
17. В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. физ. химии, 33, 710, 1959.
18. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
19. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 29, 71, 1946.
20. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теоретич. физ., 26, 351, 1954.
21. Л. Треолоар. Физика упругости каучука. Москва, 1953.
22. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, Н. Н. Некрасов, Высокомолек. соед. 1, 1407, 1959.

Summary

Practically the only physical method of determining stereoregularity is X-ray analysis, permitting one to judge of the presence of a crystalline structure in a given polymer. However, crystallinity is a phase property, only indirectly reflecting the molecular structure of a substance. It is well known that a stereospecific polymer may be both in the crystalline and in the amorphous states.

It is therefore highly important to find such a property of the polymer which would directly (and unilaterally) indicate stereoregularity in its structures.

Attempts to use the geometrical properties of molecular chains for this purpose have up to the present been unsuccessful, the sizes of macromolecules in solution (as determined by viscometry or light scattering) being found to be independent of their stereoregularity.

In the present work another approach has been sought, the attempt being made to ascertain whether the optical anisotropy of a molecule would be a more sensitive index of the stereospecificity of the molecular chain.

With this in mind the flow birefringence was investigated of solutions of polystyrene (from Dzerzhinsk) and of polymethylmethacrylate (from the laboratory of A. A. Korotkov) with varying degrees of stereoregularity.

Experimental investigation of both polymers showed a marked increase in the segment anisotropy $\alpha_1 - \alpha_2$ of the macromolecules when passing from the atactic to the isotactic specimens. Thus for atactic polystyrene $\alpha_1 - \alpha_2 = 140 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ whereas for isotactic, $\alpha_1 - \alpha_2 = 200 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. In the case of polymethylmethacrylate the difference was still greater.

The increase in $\alpha_1 - \alpha_2$ in the case of polystyrene may be explained by the increased hinderance to rotation of the phenyl side chains on transition from the atactic to the isotactic polymer.

The interpretation in the case of polymethylmethacrylate is not so evident and requires further elucidation.

At the same time the fact itself of the influence of the stereoregularity of a polymer chain on its optical properties lays open the possibility of utilizing the latter to characterize the former.

Résumé

L'unique méthode physique pour la détermination de stéréorégularité consiste essentiellement à l'analyse aux rayons X, permettant de juger de la présence de structure cristalline dans le polymère. Cependant la cristallinité est une propriété de phase de la substance, qui ne reflète la structure de ses molécules qu'indirectement, on sait que le polymère stéréospécifique peut être en état cristallin aussi bien qu'en état amorphe.

Aussi paraît-il bien essentiel de trouver une telle propriété du polymère, qui reflète directement (et uniquement) la stéréorégularité dans la structure de ses molécules.

Les tentatives d'utiliser dans ce but les propriétés géométriques des chaînes moléculaires n'ont pas eu de succès jusqu'à présent — les dimensions des macromolécules en solution (déterminée selon la viscosité ou la diffusion de la lumière) se sont trouvées indépendantes de leurs stéréorégularités.

Dans ce travail une autre tentative a été faite pour établir si l'anisotropie optique est plus sensible à la stéréospécificité de la chaîne moléculaire.

A cet effet on a étudié la double réfraction au flux des solutions de polystyrène (de la ville de Dserginsk) et de polyméthacrylate (du laboratoire de Corotcov A.) ayant un degré différent de stéréorégularité.

L'essai a montré pour les deux polymères l'augmentation de l'anisotropie segmentaire $\alpha_1 - \alpha_2$ des macromolécules pendant la transition de l'échantillon atactique à l'échantillon isotactique. Ainsi pour le polystyrène atactique on trouve $\alpha_1 - \alpha_2 = 140 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, pour le styrène isotactique $\alpha_1 - \alpha_2 = 200 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$.

Dans le cas de polystyrène l'augmentation observée $\alpha_1 - \alpha_2$ peut être expliquée par l'accroissement de l'inhibition de rotation des groupes phenyls latéraux durant la transition de l'échantillon atactique à l'échantillon isotactique.

L'explication de l'effet observé dans le cas de polyméthylméthacrylate n'est pas complètement évidente, des études ultérieures sont nécessaires.

Pourtant le fait lui-même de l'influence de la stéréorégularité de chaîne polymérique sur ses propriétés optiques donne l'indication à la possibilité d'utiliser ces propriétés pour caractériser le degré de sa stéréorégularité.

МИКРОТАКТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын
(СССР)

Введение

Исследование степени стереоспецифичности полимеров винилового ряда во всем интервале изменений стереохимической структуры цепей требует разработки методов, основанных на свойствах, зависящих не от регулярности структуры цепи на больших участках (как, например, степень кристалличности), а непосредственно от «микротактичности» цепи (вероятностей изо- и синдиотактического присоединения мономеров). Возможность разработки таких методов определяется зависимостью ряда свойств макромолекул от конформаций мономерных единиц, различных для изотактического и синдиотактического присоединения их друг к другу. Ниже будут кратко изложены результаты ряда выполненных авторами за последние годы работ, посвященных теории физических методов определения микротактичности (обзор прежних работ в этой области см. в [2]).

Конформации изо- и синдиотактических макромолекул в кристалле и растворе

Одним из нас совместно с Шароновым [3] было высказано предположение, что кристаллическая структура макромолекул определяется внутримолекулярными взаимодействиями, вследствие чего ближний одномерный порядок в статистически свернутых макромолекулах аналогичен дальнему одномерному порядку в кристалле. Впоследствии было показано [4, 5], что кристаллические конформации цепей типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, действительно, отвечают минимальному перекрыванию ван-дер-ваальсовых сфер валентно не связанных атомов. Конформации мономерных единиц при изотактическом присоединении характеризуются углами внутреннего вращения (0° , $+120^\circ$) или

($-120^\circ, 0^\circ$) (спираль 3₁), а при синдиотактическом присоединении — углами ($0^\circ, 0^\circ$) (в свернутых молекулах имеется также менее выгодная конформация ($-120^\circ, -120^\circ$), причем две соседние мономерные единицы не могут иметь эту конформацию). Наличие спирального ближнего порядка в свернутых изотактических макромолекулах недавно было подтверждено спектроскопическим путем [6].

Физические свойства макромолекул в растворе

Гибкость макромолекул в растворе может быть обусловлена крутильными колебаниями звеньев [7] и поворотной изомеризацией [8]. Как было показано нами [5, 9] и другими авторами [10, 11], с помощью одних крутильных колебаний невозможно объяснить экспериментальные значения средних квадратов размеров [12] и дипольных моментов [13] изотактических макромолекул при любых значениях амплитуд колебаний (попытка согласовать с опытными данными одну из этих величин приводит к расхождению другой величины с опытными данными в 2—4 раза); для синдиотактических макромолекул такое объяснение хотя и возможно, но требует слишком больших амплитуд крутильных колебаний ($\sim 50^\circ$) [5]. Поэтому предлагаемая теория является поворотной-изомерной, причем в отличие от прежних работ в этой области, учитывает взаимосвязь конформаций соседних мономерных единиц, т. е. то обстоятельство, что макромолекула представляет собой линейную кооперативную систему. В соответствии с этим усреднение векторных и тензорных характеристик молекул производилось с помощью матричного метода модели Изинга (см., например, [14]), обобщенного нами [9, 15, 16] и независимо Лифсоном [17] на случай, когда усредняемые величины представляют собой функции не числа, а матриц.

Теория приводит к следующим выражениям для среднего квадрата расстояния между концами \bar{h}^2 [9], среднего квадрата дипольного момента $\bar{\mu}^2$ [9] и средней оптической анизотропии ΔA [16] изотактических макромолекул типа $(-\text{CH}_2 - \text{CHR}-)_n$

$$\bar{h}_i^2 = 2nl^2 \frac{(1 + \cos \alpha)^2}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1}{p_i} \quad (1)$$

$$\bar{\mu}_i^2 \simeq nm^2 \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \cdot \frac{1 - \cos \beta}{2} \cdot \left(\frac{1}{p_i} + p_i \right) \quad (2)$$

$$\Delta A_i \simeq \Delta \gamma \cdot \frac{7 + 3 \cos \alpha}{5 \sin^2 \alpha} \cdot \frac{1}{p_i} \quad (3)$$

где n — степень полимеризации, l — длина связи C — C, m — дипольный момент мономерной единицы, $\Delta \gamma$ —

оптическая анизотропия мономерной единицы в осях спирали, α — валентный угол в главной цепи, $\pi - \beta$ — валентный угол π — в привеске, p_i — отношение вероятностей различных и одинаковых конформаций соседних мономерных единиц. Для синдиотактических макромолекул типа $(-CH_2 - CHR-)_n$ с тетраэдрическими валентными углами [5]:

$$\overline{h_s^2} = \frac{8}{3} nl^2 \frac{1 + p_s}{p_s} \left(1 + 2p_s + \frac{1}{1 + 2p_s} \right) \quad (4)$$

$$\overline{\mu_s^2} = \frac{1}{3} nm^2 \frac{1 + p_s}{p_s} \cdot \frac{1}{1 + 2p_s} \quad (5)$$

где p_s — отношение вероятностей конформаций $(-120^\circ, -120^\circ)$ и $(0^\circ, 0^\circ)$ следующих за конформацией $(0^\circ, 0^\circ)$.

Уравнения (1), (2), (4) и (5) хорошо описывают экспериментальные данные о $\overline{h^2}$ и $\overline{\mu^2}$ изо- и синдиотактического ¹ полистирола и его галоидзамещенных при значениях параметров $p_i = 0,35$ [9] и $p_s = 0,62$ [5]. Это обозначает, что изотактические макромолекулы полистирола состоят из отрезков правых и левых спиралей 3_1 , содержащих в среднем

$$v = (1 + p_i) / p_i = 4$$

мономерные единицы, а синдиотактические макромолекулы — из отрезков плоской транс-цепи, содержащих в среднем 3 мономерные единицы и разделенных мономерными единицами в свернутых конформациях $(-120^\circ, -120^\circ)$. Уравнение (3) при $p_i = 0,35$ описывает также экспериментальные данные об оптической анизотропии изотактического полистирола [20], если считать, что бензольные кольца совершают крутильные колебания с амплитудой, не превышающей 30° [16, 21].

Корреляция между конформациями соседних мономерных единиц обуславливается взаимодействием не соседних массивных привесков, которое должно приводить также к корреляции между вероятностями изо- и синдиотактических присоединений последовательных мономерных единиц при росте цепи в процессе полимеризации. Это объясняет образование стереоблочных полимеров, состоящих из чередующихся изо- и синдиотактических последовательностей [22].

Различные конформации мономерных единиц в изо- и синдиотактических макромолекулах приводят к различиям их свойств в растворе, как это было предсказано нами еще в

¹ Уравнения (4) и (5) сравнивались с опытными данными для атактического полистирола и его галоидзамещенных [18, 19], строение которых, по-видимому, близко к синдиотактическому.

1954 г. [23, 24] и недавно подтверждено экспериментально для размеров [12], дипольных моментов [13] и оптических анизотропий [20] изотактического и атактического полистирола. Эти различия, особенно значительные для оптических анизотропий [20], где они в значительной степени определяются различной свободой вращения привесков [20, 25], могут быть использованы для определения микротаكتичности.

Инфракрасные спектры

Инфракрасный дихроизм изо- и синдиотактических макромолекул типа $(-\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$ должен быть различным, так как в первом случае ориентирующимися единицами являются отрезки спиралей 3_1 , а во втором — отрезки плоских трансцепей [26]. Дихроичные отношения

$$\bar{R} = (\epsilon_{\pi} - \epsilon_{\delta}) / (\epsilon_{\pi} + 2\epsilon_{\delta})$$

(ϵ_{π} , ϵ_{δ} — оптические плотности для излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению деформации для некогерентных колебаний CHR -групп) подчиняются соотношениям $R(1) : R(2) : R(3) = -1 : 2 : -1$ для синдиотактических цепей и $-1 : \frac{3}{2} : -\frac{1}{2}$ для изотактических цепей (1, 2, 3 — колебания, поляризованные по связи CR или CH , перпендикулярно плоскости CHR и перпендикулярно к первым двум). Для колебаний CH_2 — групп $R(\text{I}) : R(\text{II}) : R(\text{III}) = -1 : 2 : -1$ для синдиотактических цепей и $0 : 1 : -1$ для изотактических цепей (I, II, III — колебания, поляризованные по биссектрисе угла HCH , перпендикулярно плоскости CH_2 и перпендикулярно к первым двум). Наличие связи между колебаниями в соседних мономерных единицах приводит к расщеплению полос [26, 28], причем отношения интенсивностей расщепленных компонент и их дихроизм различны для изо- и синдиотактических молекул. Например, для колебания CHR -группы типа 1 в изотактической цепи указанное отношение равно $1/8$, а для синдиотактической цепи $1/2$; для колебаний CH_2 — групп расщепление должно происходить только в изотактической цепи.

Различие в инфракрасном дихроизме изотактического и атактического полипропилена было недавно экспериментально обнаружено Волчком и Роберман [29], которые воспользовались этим различием для оценки микротаكتичности полипропиленов различного происхождения. В той же работе обнаружено (в растянутых образцах) предсказанное теорией расщепление полос в изотактическом полипропилене.

Потенциометрическое титрование и размеры молекул полиэлектролитов

Конформации мономерных единиц определяют взаимодействие близких заряженных групп в полиэлектролитах, которое существенно влияет на кривые потенциометрического титрования [30—34]. Расчет константы ΔpK , характеризующей это влияние, дает (для водного раствора с ионной силой $10^{-2} N$) 1,0 для изотактического и 1,1 для синдиотактического полиэлектролита типа $(-CH_2 - CHR-)_n$ [35]. Несмотря на ориентировочный характер этого расчета, он показывает, что микротаكتичность полимеров может быть в принципе определена при помощи потенциометрического титрования. Аналогичные соображения применимы и к наблюдаемым на опыте различиям в кинетике реакций в цепях для изо- и синдиотактических последовательностей [36, 37].

Предсказанное в работе Лифсона [34] уменьшение размеров молекул полиэлектролитов из-за взаимодействия соседних заряженных групп подтверждается учетом реальных конформаций мономерных единиц лишь для синдиотактических полиэлектролитов [35], где уменьшение \bar{h}^2 , оцененное по уравнению (4), составляет 25 %. Для изотактических макромолекул взаимодействие близких заряженных групп, напротив, увеличивает размеры цепей, причем величина эффекта сильно зависит от точных значений углов внутреннего вращения, характеризующих конформации мономерных единиц. Поэтому увеличение размеров молекул полиэлектролитов с ростом степени диссоциации должно быть для синдиотактических полимеров менее резким, чем для изотактических, что также может быть использовано для оценки микротаكتичности [35]. Взаимодействия близких заряженных групп должны сказываться на оптических анизотропиях макромолекул примерно так же как и на их размерах.

Л и т е р а т у р а

1. M. V. Volkenstein, J. Polymer. Sci., 29, 441, 1958.
2. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Москва, Изд. АН СССР, 1959.
3. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физики, 27, 2762, 1957.
4. C. Bunn, D. Holmes, Disc. Faraday Soc., 25, 95, 1958.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, (в печати).
6. Н. Тадакого, Ш. Нозакүга, Т. Китазава, У. Яасуһара, Ш. Мураһаші, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 313, 1959.
7. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. эксп. и теор. физ., 9, 1094, 1939.

8. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 78, 879, 1959; Ж. физ. химии 26, 1072, 1952.
9. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 29, 1048, 1959.
10. K. Nagai, J. Chem. Phys., 30, 660, 1959.
11. C. Rossi, V. Magnasco. Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden. Kurzmitteilungen, Sektion II, II A3 1959.
12. W. Krigbaum, D. Carpenter, S. Newman, J. Phys. Chem., 62, 1586, 1959.
13. W. Krigbaum, A. Roig, J. Chem. Phys., 31, 544, 1959.
14. G. Newell, E. Montroll, Rev. Mod. Phys., 25, 353, 1953.
15. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., 29, 521, 1959.
16. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 1, 748, 1959.
17. S. Lifson, G. Chem. Phys., 30, 964, 1959.
18. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.
19. Т. М. Бирштейн, Л. Л. Бурштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 29, 896, 1959.
20. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
21. Т. М. Бирштейн, Е. А. Соколова, Высокомолек. соед., 1, 1086, 1959.
22. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед. 1, 846, 1959.
23. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 28, 213, 1954.
24. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 24, 1998, 1954.
25. Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., (в печати).
26. Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., 1, 474, 1959.
27. R. W. Higgs. Proc. Roy. Soc. (London), A220, 472, 1953.
28. Ю. Я. Готлиб, Оптика и спектроскопия, 7, 294, 1959.
29. Б. З. Волчек, Ж. Н. Роберман, Высокомолек. соед., (в печати).
30. R. A. Marcus, J. Phys. Chem., 58, 621, 1954.
31. A. Katchalsky, J. Mazur, P. Spitnik, J. Polymer Sci., 23, 513, 1957.
32. S. Lifson, J. Chem. Phys., 26, 727, 1957.
33. S. Lifson, B. Kaufman, H. Lifson, J. Chem. Phys., 27, 1356, 1957.
34. S. Lifson, J. Chem. Phys., 29, 89, 1958.
35. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед. (в печати).
36. H. Moravetz, E. Gaetjens, J. Polymer Sci., 32, 526, 1958.
37. E. Glavis, J. Polymer Sci., 36, 547, 1959.

Summary

The microtacticity (degree of stereospecificity) of polyvinyl polymers with asymmetric side chains is determined by the competition between the stereospecific influence of the catalyst (if the polymerization is of a catalytic nature) and of the end of the

growing chain. The stereospecific influence of the latter is due to the differences in the transition state energies corresponding to isotactic and syndiotactic addition. These differences are associated with Van der Waals repulsion of the massive chain groups, determining also chain flexibility.

The conception being developed by the authors of the effect of chain flexibility on the physical properties of a polymer shows that an important part is played by the interaction not only between neighboring massive branches but also between the nearer of the none neighboring groups. This leads to dependence of the probability of isotactic or syndiotactic addition of the monomer on the manner of addition of the previous molecule, explaining the formation of stereoblock polymers of which the chains consist of alternate iso- and syndiotactic arrangements.

A quantitative method of studying the effect of polymerization conditions on the microtactic state of the polymers should be based on physical properties depending directly on the probability of iso- and syndiotactic addition rather than on the stereoregularity of large regions (such as degree of crystallinity). A theory of the geometrical, electrical and optical properties of macromolecules has been developed, predicting the relation between these properties and the microtactic state of the chain. The theory recently received experimental verification as to the sizes (Krigbaum, Carpenter and Newman) dipole moments (Krigbaum and Roy) and optical anisotropy (Tsvetkov and Magarik) of isotactic and syndiotactic polystyrene molecules. A method of investigating the microtactic state with the aid of the infra red dichroism of stereoisomeric polymers has also been proposed.

Résumé

La microtacticité (degré de stéréospécificité) des polymères polyvinyliques, qui ont des appendices asymétriques, est déterminée par une concurrence des influences stéréoscopiques du catalyseur (si la polymérisation a le caractère catalytique) et du bout d'une chaîne croissante. L'influence stéréoscopique du bout de chaîne croissante est due aux diversités en énergies des états de transfert qui correspondent à l'addition isotactique et syndiotactique. Ces diversités sont liées avec le repoussement de Van-der-Vaals des groupes massifs de la chaîne, qui détermine également la flexibilité des macromolécules. La théorie, développée par les auteurs, de l'influence de flexibilité des chaînes polymériques sur

leurs propriétés physiques montre que le rôle essentiel est joué par l'action réciproque non seulement entre les appendices massifs voisins mais et entre les plus proches appendices qui ne sont pas voisins. Ce fait mène à ce que la probabilité d'addition isotactique et syndiotactique du monomère dépend du mode d'addition du monomère précédent; cela nous permet d'expliquer le mécanisme de la formation des polymères à stéréobloc, dont les chaînes se composent des successivités alternatives isotactiques et syndiotactiques.

La méthode quantitative de l'étude de l'influence des conditions de polymérisation sur la microtacticité des polymères obtenus doit se fonder aux propriétés physiques qui ne dépendent pas des stéréo — régularités de chaîne sur de grandes sections (comme le degré de cristallinité), mais directement des probabilités d'addition des monomères isotactique et syndiotactique. On a développé une théorie des propriétés géométriques, électriques et optiques de macromolécules. La théorie prévoit la dépendance de ces propriétés de la microtacticité de chaîne, ce qui a récemment été confirmé expérimentalement sur l'exemple des dimensions (Crigbaum, Carpenter et Newman), des moments de dipôle (Crigbaum et Roy) et des anisotropies optiques (Tsvetsov et Magarik) de molécules de polystyrène isotactique et atactique. Une méthode pour l'étude de microtacticité moyennant le dichroïsme infrarouge des polymères stéréoisomères est proposée.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 13 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

**О КАРБОНИЕВОМ И КАРБАНИОННОМ МЕХАНИЗМЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ
ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ**

*А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер,
М. Е. Яковлева, Л. П. Межирова*
(СССР)

Многочисленные исследования [1—6], выполненные ранее, приводили к выводу о радикальном механизме полимеризации под действием ядерных излучений.

Однако в последнее время было показано, что радиационная полимеризация, проводимая в определенных условиях, в частности при низких температурах, протекает по карбониевому механизму [7—19].

Карбанионный механизм полимеризации под влиянием γ -лучей был описан авторами данного сообщения [20]. Было установлено, что способность к полимеризации по тому или иному механизму (карбониевому или карбанионному) в условиях низких температур определяется не только химическим строением мономера, но и природой среды, в которой проводится полимеризация.

Настоящее сообщение посвящено рассмотрению результатов, полученных при исследовании полимеризации и сополимеризации под действием γ -лучей стирола и изобутилена, стирола и метилметакрилата, а также акрилонитрила и стирола.

Опыты проводили на источнике Co^{60} Института им. Л. Я. Карпова мощностью 20 000 г-экв Ra [21]. Для наблюдения над скоростью процесса в условиях облучения применяли дилатометры специальной конструкции, в которых уменьшение объема при полимеризации регистрировалось по изменению электрического сопротивления платиновой проволоки, впаянной в капилляр дилатометра. Тщательно очищенные мономеры вводили в дилатометр в вакууме в отсутствие воздуха и влаги.

Карбониевый механизм полимеризации

Стирол (1) — метилметакрилат (2)

Полимеризацию проводили в растворе в хлористом этиле (2,0 моль/л) при -78° и мощности дозы 130 р/сек. После реакции полимер осаждали из раствора метиловым спиртом. Состав сополимеров определяли по результатам элементарного анализа.

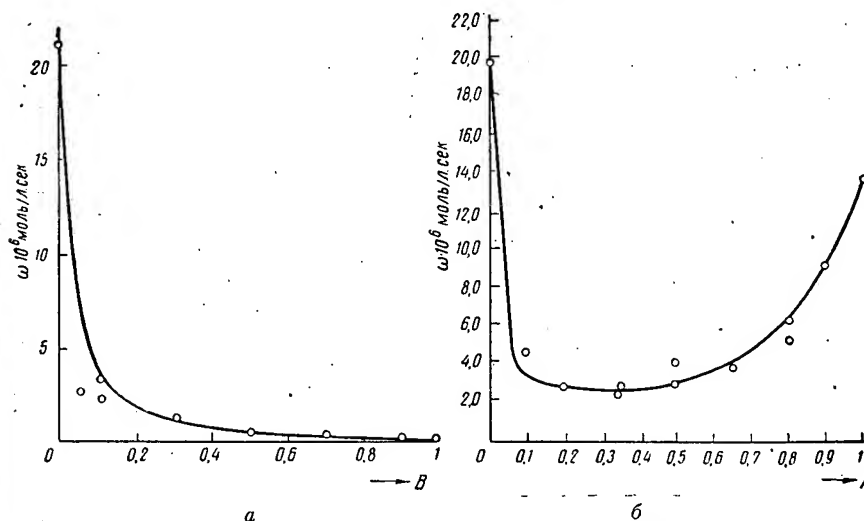


Рис. 1. Кривая зависимости скорости сополимеризации

а: метилметакрилата (В) и стирола в хлористом этиле (2 моль/л) от начального состава мономерной смеси при температуре -78° ; мощность дозы 130 р/сек. Точки — экспериментальные данные, кривые — рассчитаны по уравнению при $\lambda = 10$ и $\kappa = 440 \cdot 10^6$.
б: изобутилена (А) и стирола в хлористом этиле (2,5 моль/л) от начального состава мономерной смеси при температуре -78° ; мощность дозы 125 р/сек. Точки — экспериментальные данные, кривая — рассчитана по уравнению при $\lambda = 4$ и $\kappa = 8 \cdot 10^6$.

Было установлено, что образующиеся сополимеры сильно обогащены стирольным компонентом по сравнению с исходной смесью. Найдено: $r_1 = 20$; $r_2 = 0,005^1$.

Ранее нами было показано, что относительное количество стирольного компонента увеличивается при понижении температуры реакции [10]. При полимеризации этих мономеров под действием γ -лучей при 25° $r_1 = 0,63$ и $r_2 = 0,50$ [15]. При полимеризации, инициированной перекисью (60°), $r_1 = 0,52$; $r_2 = 0,46$ [23].

В случае катионных катализаторов $r_1 = 10,5$; $r_2 = 0,1$ [15], анионных — наоборот: $r_1 = 0,1$; $r_2 = 6,0$ [15].

¹ r_1 и r_2 во всех случаях рассчитывали по уравнению состава [22].

Полученные нами данные о составе сополимеров свидетельствуют о карбониевом механизме полимеризации. В пользу этого механизма говорит также найденная зависимость скорости совместной полимеризации стирола и метилметакрилата от состава мономерной смеси.

Добавление к стиролу малых количеств (10 мол %) метилметакрилата приводит к сильному уменьшению скорости полимеризации.

Ингибирование полимеризации метилметакрилатом было обнаружено также при полимеризации в дихлорэтано [12].

Как известно, в случае радикальной полимеризации этой пары мономеров ингибирование процесса наблюдается при добавлении стирола [24—26].

Следует отметить, что при полимеризации в хлористом этиле, наряду с полимером, образуется низкомолекулярный продукт (мол. вес 361), который метиловым спиртом из раствора не осаждается и в отличие от полимера содержит хлор.

Изобутилен (1) — стирол (2)

Полимеризацию проводили в растворе в хлористом этиле (2,5 моль/л) при температуре -78° и мощности дозы 125 р/сек. Полимер осаждали из раствора после реакции метиловым спиртом. Было прежде всего показано, что образующиеся сополимеры обогащены изобутиленовым компонентом по сравнению с исходной смесью (данные элементарного анализа). Найдено: $r_1 = 3,5$; $r_2 = 0,33$.

Зависимость скорости совместной полимеризации изобутилена и стирола от состава исходной смеси описывается кривой, представленной на рис. 1, б. Из этого рисунка видно, что скорости совместной полимеризации ниже скоростей полимеризации мономеров в отдельности.

Как известно, при 0° изобутилен практически не полимеризуется [7, 10] и кинетика совместной полимеризации, как было установлено нами, характеризуется иной зависимостью.

Существенным для рассмотрения механизма полимеризации являются также следующие результаты:

1) скорости отдельной полимеризации стирола и изобутилена пропорциональны мощности дозы в первой степени (17—130 р/сек); эта зависимость является отличительной особенностью ионной полимеризации, 2) скорость полимеризации этих мономеров пропорциональна их концентрации (в интервале 1,25—5,07 моль/л) в первой степени, 3) облучение хлористого этила при температуре -78° и 125 р/сек приводит к образованию небольших количеств хлорсодержащего продукта, который

по молекулярному весу (мол. вес 132) и показателю преломления (n_D^{22} 1,4812) близок к дихлорбутену.

Установленные нами закономерности и экспериментальные факты подтверждают карбониевый механизм полимеризации изобутилена и стирола [10—12].

Данные о составе образующихся совместных полимеров, а также кинетические данные (рис. 1, б) приводят к выводу о том, что изобутилен, как мономер, более реакционноспособен, чем стирол. В то же время реакционноспособности их карбониевых ионов находятся в обратном соотношении.

Найденные зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера и мощности дозы приводят к выводу о том, что в реакции инициирования принимает участие молекула растворителя, а реакция обрыва протекает по мономолекулярному механизму.

Наиболее вероятным механизмом карбониевой радиационной полимеризации является взаимодействие протона (в данном случае из молекул растворителя) с той или иной молекулой мономера с образованием соответствующего карбониевого иона.

Обрыв реакционной цепи происходит в результате взаимодействия растущего карбониевого иона с отрицательным молекулярным ионом (нейтрализация) мономера той или иной природы. Это приводит к образованию двойной связи в концевой группе полимерной цепи и свободного радикала из молекул мономера.

Правильность предлагаемого механизма подтверждается хорошим совпадением экспериментальных скоростей совместной полимеризации с вычисленными по уравнению:

$$\omega = \frac{(\lambda + 1)(r_1 A^2 + 2AB + r_2 B^2) \omega_A \omega_B}{\lambda \omega_B r_1 A^2 + x \omega_A \omega_B AB + \omega_A r_2 B^2},$$

где.

ω — общая скорость совместной полимеризации;

A и B^1 — концентрации мономера изобутилена и стирола соответственно;

ω_A и ω_B — скорости раздельной полимеризации мономера A и мономера B ;

$\lambda = \frac{v_A}{v_B}$ — отношение скоростей образования начальных активных центров из мономера A (v_A) и мономера B (v_B)

$$x = \frac{K_{oA+B}/K_{pA+B} + K_{oB+A}/K_{pB+A}}{v_B}$$

¹ Принято, что концентрация отрицательных молекулярных ионов для мономера данного типа пропорциональна концентрации мономера.

K_p и K_o — константы реакций роста и обрыва цепи, соответственно. Это уравнение кинетики было выведено одним из нас ранее для случая мономолекулярного обрыва при предположении о различных скоростях обрыва соответствующей растущей цепи со «своим» и «чужим» мономером (четыре скорости обрыва) [25]. Расчет по этому уравнению показывает, что протон легче ($\lambda = 4$) взаимодействует с молекулой изобутилена с образованием соответствующего активного центра, чем со стиролом. Это находится в соответствии с реакционной способностью образующихся карбониевых ионов.

В согласии с высказанным механизмом находятся и молекулярные веса образующихся полимеров. Молекулярный вес полистирола равен 70 000, полиизобутилена 80 000, сополимеров в зависимости от состава 27 000—55 000 (по данным светорассеяния).

Вполне удовлетворительное совпадение экспериментальных скоростей полимеризации и вычисленных по описанному выше уравнению наблюдается и для системы метилметакрилат (В) — стирол (А) (рис. 1, а).

Карбанионный механизм полимеризации

Было установлено, что полимеризация акрилонитрила под действием γ -лучей (мощность дозы 150 р/сек) при температуре -78° не происходит при использовании в качестве растворителя хлористого этила. Вместе с тем в этом растворителе, как было показано выше, полимеризуются мономеры, способные к карбониевой полимеризации (изобутилен, стирол) [10—12]. Однако полимеризация акрилонитрила наблюдается при проведении реакции в растворе (3,5 моль/л) в диметилформамиде со скоростью $9,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек, в триэтилаmine — $6,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек и в массе — $2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек.

Эти результаты уже указывают на то, что акрилонитрил, молекула которого содержит электроотрицательную группу, полимеризуется в указанных условиях по карбанионному, а не по радикальному механизму. Особенно убедительные данные о карбанионном механизме полимеризации под действием γ -лучей были получены нами при исследовании совместной полимеризации акрилонитрила (1) и стирола (2) в растворе в диметилформамиде при температуре -78° [20]. В этом случае образуются сополимеры, сильно обогащенные нитрильным компонентом по сравнению с исходной смесью (данные элементарного анализа и инфракрасной спектроскопии). Найдено: $r_1 = 33$; $r_2 = 0,005$. При радикальной полимеризации r_1 и r_2 меньше единицы [25—28].

Было также показано, что совместная полимеризация акрилонитрила и стирола протекает с меньшей скоростью, чем раз-

дельная полимеризация акрилонитрила. Стирол в указанных условиях практически не полимеризуется. При радикальной полимеризации наблюдается иная кинетическая зависимость [29].

Литература

1. F. S. Dainton, J. Phys. Colloid Chem., 52, 490, 1948.
2. A. Chapiro, Compt. rend., 228, 1490, 1949; J. Chim. Phys., 47, 747, 764, 1950; Ind. Plast. Modernes, 8, № 11, 67, 1955.
3. Т. С. Никитина, Х. С. Багдасарьян, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр. 183.
4. W. H. Seitzer, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2687, 1955.
5. D. S. Ballantine, Chem. Engng. Progr., 50, 267, 1954; J. Polymer Sci., 19, 219, 1956.
6. M. Magat, Spec. Issue Collect. Czechoslov. chem. Commun., 22, 141, 1957.
7. W. H. T. Davison, S. G. Pinner, R. Worrall, Chem. and Ind., № 38, 1274, 1957. R. Worrall, A. Charlesby, J. Appl. Rad. a Isot., 4, 84, 1958. R. Worrall, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 34, 229, 1959. W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A 252, 187, 1959.
8. A. S. Hoffman, J. Polymer Sci., 34, 241, 1959.
9. F. S. Dainton, J. Polymer Sci., 34, № 127, 241, 1959. E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, J. Phys. Chem., 63, 909, 1959.
10. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристаль-ный, А. Д. Абкин. Докл. АН СССР, 124, 632, 1939.
11. S. Okamura, T. Higoshimura, S. Futami, Isot. a. Rad., 1, 216, 1958.
12. A. Shapiro, V. Stannett, J. Chim. Phys., 56, 830, 1959.
13. W. S. Anderson, J. Phys. Chem., 63, 765, 1959.
14. E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 19, 455, 1956.
15. W. J. Burlant, D. H. Green, J. Polymer Sci., 31, 227, 1958.
16. G. de Gaudemaris, Compt. rend., 247, 2131, 1958.
17. E. de Gorski, G. de Gaudemaris, Compt. rend., 248, 969, 1959.
18. P. C. Chang, N. C. Yang, C. D. Wagner, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2060, 1959.
19. М. Магат, Доклад на Международном симпозиуме в Висбадене, октябрь, 1959.
20. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова, Ж. физ. химии, 33, 2636, 1959.
21. А. Х. Брегер, В. А. Бельнский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Тр. Всес. научно-техн. конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Москва, апрель 1957, Изд-во АН СССР, 1958.
22. Л. М. Гидин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
23. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, Disc. Faraday Soc., 285, 1947.
24. H. W. Melville, L. Valentine, Proc. Roy. Soc., 200, 337, 1950.
25. А. Д. Абкин, Докторская диссертация. Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1951.

26. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1836, 1958.
27. F. M. Lewis, R. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1701, 1945.
28. G. Goldfinger, M. Steidlitz, J. Polymer Sci., 3, 786, 1948.
29. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Москва, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 338.

Summary

Data obtained from studies on the radiation polymerization of isobutylene, styrene, butadiene and other monomers lead to the conclusion that under low temperature conditions a cationic mechanism underlies the polymerization of these monomers.

No anionic polymerization mechanism under the action of nuclear radiations has been described in the literature.

Recently we have obtained results bearing evidence to the possibility of gamma-ray induced polymerization taking place not only by a cationic but also by an anionic mechanism. The capacity for the reaction to proceed according to the one or the other of the mechanisms has been found to be determined not only by the chemical structure of the monomer, but also by the nature of the medium in which the polymerization is taking place. Acrylonitrile polymerizes at -78° in solvents with electron-donor substituents (triethylamine, dimethylformamide) but not in solvents ordinarily employed in cationic polymerization and containing electrophilic groups in ethylchloride. Styrene polymerizes only in ethylchloride.

With an eye to further elaboration of the mechanism of radiation polymerization we have studied the copolymerization of styrene with isobutylene and methylmethacrylate and also of acrylonitrile with styrene and methylmethacrylate initiated by gamma rays.

It was found that isobutylene-styrene copolymers (polymerization in ethylchloride) obtained at -78° are enriched in the isobutylene component for all compositions of the initial mixture: r_1 (isobutylene) = 3.5, r_2 = 0.33.

At -78° isobutylene has been found to polymerize slower than styrene. A plot of the relation between the polymerization rate and the initial mixture composition is characterized by a minimum in the region of relatively small isobutylene additions. At 0° polymerization of the monomers proceeds at considerably lower rates (especially for the case of isobutylene) than at -78° . At 0° styrene polymerizes much faster than isobutylene.

The rate of polymerization of isobutylene and styrene has been found to be proportional to the first degree of the dose rate.

At low temperatures polymers of relatively high molecular weight are formed. In the case of styrene the molecular weight is equal to 70 000 and isobutylene, 80 000. The molecular weight of the copolymers depending upon the composition is from 20 000 to 55 000 (from light scattering data).

The polymers obtained at 0° have lower molecular weights.

Styrene-methylmethacrylate copolymers obtained at -78° contain a fraction greatly enriched in the styrene component for all initial composition mixtures. In this case r_1 (styrene) equals 20, r_2 equals 0.005. In the polymerization of the comonomers initiated by BF_3 type catalysts the values of r_1 and r_2 are respectively 10.5 and 0.1 (as reported in the literature).

Small methylmethacrylate additions to styrene lead to an abrupt fall in the polymerization rate (at -78°), not changing on further addition of methylmethacrylate.

The rate of polymerization of acrylonitrile at -78° and dose rates of 150 r/sec in bulk is $2.1 \cdot 10^{-6}$ mole/l. sec. ; in triethylamine it is $6.7 \cdot 10^{-6}$ mole/sec. ; in dimethylformamide, $9.7 \cdot 10^{-6}$ mole/l. sec. (for monomer concentration 3.5 mole/l.).

In the copolymerization of acrylonitrile and styrene in dimethylformamide solution at -78° the resultant polymers are enriched with the nitrile component as compared to the initial mixture over the entire range of initial compositions (data from infrared spectral and elementary analyses of the polymers).

On the basis of the kinetic relations established, as well as other data, obtained in studies of such systems, a discussion is presented of the cationic and anionic mechanisms of gamma-ray induced polymerization.

Résumé

Les données obtenues à l'étude de radiopolymérisation d'isobutylène, styrène, butadiène et d'autres monomères permet de faire une conclusion à propos du mécanisme ionique de polymérisation de ces monomères dans les conditions des basses températures.

Le mécanisme anionique de polymérisation sous l'action d'irradiations nucléaires n'a pas été décrit dans la littérature.

Récemment nous avons obtenu les données témoignant de la possibilité de réaliser la polymérisation sous l'action des rayons γ .

non seulement selon le mécanisme cationique mais aussi selon le mécanisme anionique. Ici on a établi que la capacité de se polymériser selon l'un de ceux mécanismes est déterminée aussi bien par la structure chimique que par la nature du milieu, dans lequel on réalise la polymérisation. Le nitrile acrylique se polymérise à -78° dans les solvants avec les substituants électrodonneurs (dans triéthylamine, diméthylformamide) et ne se polymérise pas dans le solvant qui s'emploie habituellement pendant l'exécution de polymérisation cationique, et contient les groupes électrophiles dans le chlorure d'éthyle. Le styrolène ne se polymérise que dans le chlorure d'éthyle.

Pour l'étude ultérieure détaillée du mécanisme de radiopolymérisation nous avons étudié la copolymérisation du styrolène avec l'isobutylène et acrylate de méthyle ainsi que du nitrile acrylique avec le styrolène et acrylate de méthyle sous l'influence de l'irradiation. On a établi que les copolymères d'isobutylène avec le styrolène (polymérisation en solution de chlorure d'éthyle), obtenus à température de -78° sont enrichis par le constituant isobutylénique pour toutes les compositions du mélange initial: r_1 (isobutylène) est 3,5; r_2 est 0,33. Dans le cas du mécanisme radicalique les polymères doivent être composés principalement de constituant styrolénique.

On a trouvé qu'à température de -78° l'isobutylène se polymérise plus lentement que le styrolène. La courbe qui décrit la dépendance de la vitesse de copolymérisation de la composition de mélange initiale est caractérisée par le minimum dans la région des additions relativement faibles d'isobutylène. A température de 0° ces monomères se polymérisent à vitesse beaucoup plus lentes (surtout pour l'isobutylène) qu'à température de -78° . A température de 0° le styrolène se polymérise beaucoup plus vite que l'isobutylène.

On a trouvé que la vitesse de polymérisation d'isobutylène et styrolène est proportionnelle à la puissance d'une dose d'irradiation du premier degré.

A basse température ce sont les polymères à poids moléculaire relativement hauts qui se forment. Dans le cas de styrolène le poids moléculaire est 70000, d'isobutylène — 80000, des copolymères selon leur composition — 20000—55000 (suivant les données de dispersion de lumière).

Les polymères obtenus à 0° sont ceux à poids moléculaires plus bas.

Les copolymères de styrolène et acrylate de méthyle obtenus à température de -78° contiennent la fraction fortement enrichie par le constituant styrolénique pour toutes les compositions du mélange initial. Dans ce cas r_1 (styrolène) est égal à 20; r_2 — à 0,005. Lors de polymérisation de ces monomères sous l'influence

des catalyseurs du type BF_3 les valeurs des constantes r_1 et r_2 sont respectivement 10,5 et 0,1 (données littéraires).

L'addition de petites quantités de méthacrylate de méthyle au styrolène cause une diminution brusque de la vitesse de polymérisation (température est -78°) qui pratiquement ne change pas si continuer à ajouter l'acrylate de méthyle.

La vitesse de polymérisation du nitrile acrylique à -78° et à intensité de 150 roentgens/sec en bloc est $2,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l sec; en triéthylamine $-6,7 \cdot 10^{-6}$ mol/sec, en diméthylformamide $-9,7 \cdot 10^{-6}$ mol/l sec. (à concentration du monomère 3,5 mol/l).

Au cours de copolymérisation du nitrile acrylique et du styrolène en solution du diméthylformamide à -78° se forment les copolymères enrichis des constituants nitriliques relativement au mélange initial dans tout l'intervalle des compositions du mélange initial (données des spectres J. R. et de l'analyse élémentaire des polymères).

En se basant sur les relations cinétiques établies ainsi que sur d'autres données obtenues à l'étude des systèmes mentionnés on discute dans le rapport le mécanisme cationique et anionique de polymérisation sous l'action d'irradiation ionisante.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 32 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

**ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА НЕРАСТВОРИМЫХ
МОЛЕКУЛЯРНО ДИСПЕРГИРОВАННЫХ
ВЕЩЕСТВАХ**

В. А. Каргин, В. А. Кабанов
(СССР)

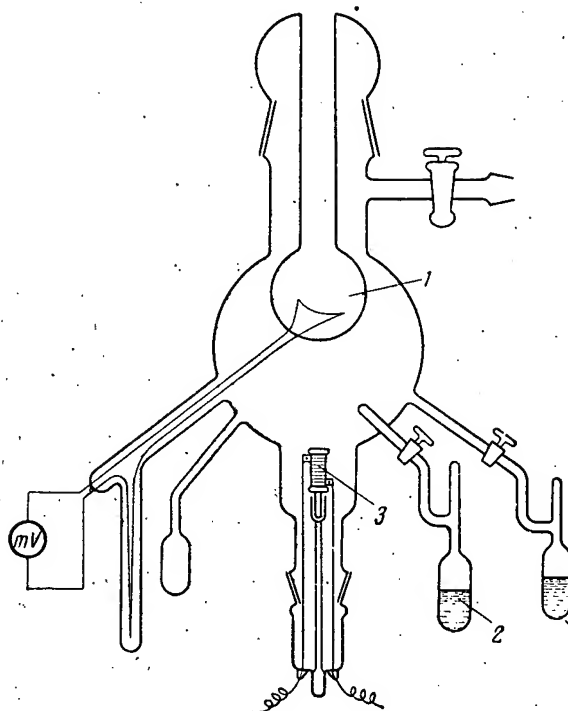
Задачей докладываемой работы являлось получение систем, содержащих активные частицы или поверхности, способные инициировать низкотемпературную полимеризацию мономеров, находящихся при низких температурах в состоянии хорошо упорядоченных жидкостей, и мономеров в кристаллическом состоянии.

Для осуществления полимеризационных процессов в настоящее время широко применяют нерастворимые кристаллические катализаторы. Активность кристаллических катализаторов или инициаторов, по-видимому, тесно связана с присутствием на их поверхности нестехиометрических атомов или ионов. Однако действие этих атомов или ионов на поверхности катализатора всегда осложнено их взаимодействием с другими атомами или ионами кристаллической решетки. Мы полагали, что если удастся получить систему, где достигнута предельная молекулярная степень дисперсности нерастворимого кристаллического катализатора или инициатора в мономере, то активность такого катализатора или инициатора будет чрезвычайно высока. Для осуществления подобных систем был применен метод совместной вакуумной конденсации молекулярных пучков мономера и катализатора или инициатора.

Конструкция прибора (см. рисунок), использованного для этой цели, позволяла испарять в вакууме и конденсировать на поверхности шара 1, охлаждаемого жидким азотом, одновременно несколько веществ, в том числе мономер 2 и неорганический катализатор или инициатор 3. В этом случае на охлаждаемой поверхности образуется замороженный атомно-молекулярный неравновесный раствор активных частиц в мономере.

Оказалось, что если в качестве мономера взять стирол, α -метилстирол или изопрен, в качестве катализатора — безвод-

ный хлористый бериллий и в качестве растворителя — *n*-гептан и совместно сконденсировать молекулярные пучки этих веществ на поверхности; охлажденной жидким азотом, то в получающейся смеси на грани ее плавления при низких температурах происходит быстрая полимеризация перечисленных мономеров. Вместе с тем BeCl_2 , будучи введен в систему в виде



Аппарат для проведения полимеризации

1 — конденсатор; 2 — ампула с мономером; 3 — сосуд с катализатором, или инициатором.

сформированных кристаллов, не является катализатором полимеризации. Нам удалось показать, что полимеризация в данном случае связана с кратковременным существованием в среде мономера высокодисперсной соли (в пределе в виде атомно-молекулярного неравновесного раствора) и с процессом кристаллизации катализатора, происходящим при плавлении мономера. Каталитическим действием в описанных выше условиях обладают также TiCl_3 , ZnCl_2 , MoO_3 и др. Ни одно из этих веществ не способно вызывать полимеризацию перечисленных мономеров,

если оно находится в состоянии хорошо ограниченных кристаллов. Отметим, что в состав всех перечисленных соединений входят катионы металлов, обладающие способностью образовывать π -комплексы с мономерами. Вместе с тем общей чертой мономеров, полимеризующихся в молекулярных смесях с этой группой веществ, является повышенная плотность электронного облака у двойной связи. Мономеры с сильно электроотрицательными заместителями, оттягивающими электроны от двойной связи, практически не полимеризуются ни одним из перечисленных соединений. Это позволяет думать, что процесс полимеризации в данном случае катализируется непосредственно соответствующими катионами, активность которых резко возрастает при диспергировании катализатора до молекулярных размеров. Совершенные кристаллы тех же катализаторов несоизмеримо менее активны, так как катионы, находящиеся внутри кристалла, вообще не доступны для мономера, а активность катионов поверхности снижена за счет их взаимодействия с другими ионами решетки. Значительную роль в снижении активности могут играть также адсорбционные слои на поверхности кристаллов. Если это так, то достаточно дефектные кристаллы тех же веществ, свободные от адсорбционных слоев, должны быть каталитически активны. Действительно, удалось показать, что пленки хлористого бериллия, полученные его испарением на стеклянную стенку в глубоком вакууме, вызывают полимеризацию α -метилстирола, хотя и значительно более медленную, чем та, которая наблюдается в молекулярной смеси этих веществ.

С уменьшением поляризующего действия катиона и его способности к комплексообразованию уменьшается каталитическая активность соответствующих соединений в молекулярных смесях с мономерами. Так, например, при полимеризации стирола эта активность резко убывает в ряду BeCl_2 , LiCl , NaCl , KCl .

Совместная конденсация паров некоторых металлов, например Mg , и таких мономеров, как акрилонитрил, метилметакрилат, акриламид, метакриламид, метилакрилат, также позволяет получать чрезвычайно активно полимеризующиеся системы. Полимеризация в таких системах происходит в твердом состоянии еще до достижения температуры плавления соответствующих мономеров. Наиболее активным мономером в этом ряду является акрилонитрил, который начинает полимеризоваться при температурах порядка -140° и при недостаточно хорошем отводе тепла полимеризуется со скоростью взрыва. Метилметакрилат в этих условиях полимеризуется также очень активно. Его полимеризация начинается в области температур порядка -100° . Специальными опытами удалось показать, что пребывание мономера в твердом состоянии является необходимым усло-

вием протекания подобного рода процессов. В твердом состоянии резко уменьшается скорость реакции обрыва и, вероятно, возрастает стерический фактор и уменьшается энергия активации процесса роста цепей. Получаемые полимеры вполне гомогенны и не содержат свободного металлического магния. Атомы металла входят в состав полимерных цепей. По окончании полимеризации в полученных полимерах сохраняются долго живущие активные центры, способные вызывать полимеризацию своего и других мономеров. Исследование полимеризации замороженного акрилонитрила в присутствии магния методом ЭПР показало, что эти активные центры, равно как и активные центры, вызывающие полимеризацию замороженного мономера, являются радикалами. Получены экспериментальные доказательства того, что первоначальные радикалы образуются в результате реакции между атомами металла и молекулами мономера, происходящей в газовой фазе при смешении паров металла и мономера. В дальнейшем эти радикалы совместно с избытком мономера конденсируются на охлажденной поверхности и вызывают полимеризацию в твердой фазе. Если пучки атомов металла и молекул мономера конденсировать без предварительного скрещивания, то в получающейся смеси полимеризация не происходит. Предполагаемая структура радикалов, образующихся в газовой фазе в случае акрилонитрила: $\cdot\text{MgCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$ способность металлов инициировать полимеризацию различных мономеров, по-видимому, определяется параметрами газовой реакции $\text{металл} + \text{мономер}$. Так, малоактивный мономер винилацетат не полимеризуется в замороженной смеси, полученной при совместной конденсации его паров с парами магния в описанных выше условиях. В этом случае скорость указанной реакции инициирования мала. Однако, если пары магния перед смешением с парами винилацетата подвергнуть дополнительному перегреву на раскаленной вольфрамовой спирали, то полимеризация в замороженной смеси протекает с весьма высокими скоростями. Аналогичным образом перегретые пары ртути, цинка и кадмия инициируют полимеризацию акрилонитрила, в то время, как без предварительного перегрева образование активных частиц при взаимодействии паров этих металлов с парами акрилонитрила не происходит и полимеризация не наблюдается.

Действием, аналогичным действию паров металлов, обладают также пары некоторых хлоридов металлов, способных при высоких температурах частично терять хлор с образованием атомарных металлов (KCl, NaCl).

Полиметилметакрилат, полученный полимеризацией замороженной атомно-молекулярной смеси метилметакрилата и магния, способен кристаллизоваться и обладает изотактической

структурой цепей. Это обстоятельство имеет большое принципиальное значение, так как оно доказывает роль предварительной упорядоченности замороженного мономера, в формировании микроструктуры полимерной цепи. (При низкотемпературной радикальной полимеризации незамороженного метилметакрилата получают синдиотактические цепи).

В изученных системах фактически можно наблюдать переход между гомогенными и гетерогенными процессами полимеризации. Во всех случаях роль активных центров выполняют либо отдельные изолированные атомы, молекулы или ионы, предельно диспергированные в среде мономера и свободные от сольватационных слоев, либо продукты их взаимодействия с мономерами, либо, наконец, поверхности сильно дефектных агрегатов, образующихся при оттаивании молекулярной смеси.

Роль дефектных кристаллических структур в процессах иницирования полимеризации нам удалось наблюдать также на примере полимеризации кристаллических солей акриловой и метакриловой кислот. Для осуществления подобного рода процессов обычно применяют излучения высокой энергии. В данной работе было показано, что для иницирования полимеризации кристаллических мономеров могут быть использованы гетерогенные химические реакции, приводящие к возникновению дефектных кристаллизационных структур.

При изучении систем акрилат натрия — LiCl и акрилат натрия — MgCl_2 было найдено, что если к смеси акрилата натрия с LiCl или MgCl_2 , взятых в виде кристаллических солей, в вакууме добавить раствор этанола в воде в количестве, достаточном лишь для увлажнения кристаллов, то в системе происходит быстрая полимеризация акрилата. Полимеризация начинается одновременно с увлажнением кристаллов и протекает даже при -60° , что указывает на высокую активность центров иницирования. Изучение этой реакции показало, что процесс полимеризации обусловлен в данном случае протеканием гетерогенной реакции обмена между солями, приводящей к возникновению в системе новой кристаллической фазы NaCl , которая образует неравновесные кристаллизационные контакты с кристаллами мономерной соли. Центрами иницирования, по-видимому, служат дефекты в кристаллической решетке, возникающие по месту контактов.

Полимеризация метакрилата натрия в присутствии BaCl_2 и CaCl_2 при увлажнении смеси кристаллических солей водным ацетоном протекает значительно менее эффективно, однако в этом случае образуются полимер, почти не набухающий в воде и по своим свойствам значительно отличающийся от свойств обычных полиакрилатов. Полиметакриловая кислота, полученная путем обработки этого полимера соляной кислотой, харак-

теризуется более высокой степенью упорядоченности, чем поли-
метакриловая кислота, полученная из акриловой кислоты обыч-
ной радикальной полимеризацией.

Эффективное инициирование полимеризации кристалличе-
ских акрилатов и метакрилатов происходит также при интен-
сивном механическом дроблении этих солей присутствии неболь-
ших количеств растворителей. В данном случае дефекты в
структуре мономерных солей создаются механическим путем.

Таким образом показано, что процессы диспергирования ряда
твердых неорганических веществ или образования новой твер-
дой фазы, происходящие в присутствии мономера, могут приво-
дить к генерации очень активных центров полимеризации, дей-
ствующих в условиях низких температур.

Summary

Atomic and molecular dispersion of inorganic solids in monomer
media has been found capable of giving rise to highly active
polymerization centers effective at low temperatures.

It was shown, using BeCl_2 , ZnCl_2 , LiCl , TiCl_3 and MoO_3 as example
that salts and oxides which in the form of perfect crystals are
not polymerization catalysts, in the molecular disperse state or
with highly defective structures may cause the polymerization
of a number of monomers (styrene, methylstyrene, isoprene) on
their melting facets.

A study has been made of the initiating capacity of some me-
tals in molecular mixtures with monomers. It has been shown
that with such mixtures of Mg and acrylonitrile, methylmetha-
crylate or methylacrylate rapid low temperature polymeriza-
tion in the solid state takes place. The polymerization is induced
by radicals formed on reaction of Mg with the monomers. Similar
conversions may occur in the presence of other metals (Hg, Zn, Cd).
The methylmethacrylate produced in this way was found to have
an isotactic structure. Hence the part played by preliminary
ordering of the monomer on the formation of the polymer micro-
structure has been demonstrated.

On the example of the crystalline salts of acrylic and metha-
crylic acids it has been shown possible to initiate polymerisation
in the solid phase by the formation of defective crystal structures
in the system. For this purpose use may be made of heterogeneous
chemical reactions and intensive mechanical dispersion of the so-
lid monomers.

Résumé

On a constaté que les procédés de dispersion atomique et moléculaire des substances inorganiques dans des milieux monomères peuvent mener à la formation des centres de polymérisation fortement actifs qui agissent dans les conditions des basses températures.

Au moyen d'exemple BeCl_2 , ZnCl_2 , LiCl , TiCl_3 , MoO_3 on a montré que les sels et les oxydants qui en état des cristaux parfaits ne constituent pas des catalyseurs de polymérisation, au contraire, en état de dispersion moléculaire et sous forme des structures fortement défectueuses peuvent amorcer la polymérisation d'une série de monomères (styrène, α -méthylstyrène, isoprène) au seuil de leur fusion.

L'étude sur la capacité initiante de plusieurs métaux dans les mélanges moléculaires avec les monomères a été faite. On a montré, que dans les mélanges moléculaires Mg avec l'acrylonitrile, le méthylméthacrylate, le méthylacrylate s'effectue une rapide polymérisation à basse température de ces monomères en état solide. La polymérisation est initiée par les radicaux qui sont formés au cours de la réaction entre les monomères et le magnésium. Des procédés analogiques peuvent également s'exécuter en présence d'autres métaux (Hg, Zn, Cd). On a trouvé que le méthylméthacrylate obtenu de cette manière possède la structure isotactique des chaînes. C'est ainsi qu'on a prouvé le rôle de régularité du monomère en formation de microstructure de chaîne polymérique.

A l'aide d'exemple des sels cristallins des acides acrylique et méthacrylique on a montré la possibilité d'amorçage de polymérisation en phase solide par la création dans le système des structures cristallines.

Dans ce but on peut utiliser les réactions chimiques hétérogènes et le morcellement mécanique intensif des monomères solides.

ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПРИВИВКИ НА СВЕЖЕОБРАЗОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В. А. Каргин, Н. А. Плато

(СССР)

Известно, что ряд физических и химических свойств твердых неорганических веществ и в первую очередь их каталитическая способность в большой степени зависят от дефектов в структуре этих твердых веществ — нестехиометрических атомов вакантных узлов решетки, электронных ловушек и т. п. Дефекты в структуре неорганических соединений, в частности, примесные атомы поверхности, атомы на ребрах и в вершинах кристаллов являются местами активированной адсорбции и центрами сгущения потенциальной энергии. Очевидно, что наиболее дефектной в этом смысле будет поверхность твердого неорганического вещества, свободная от обычно имеющихся на ней адсорбционных и сольватирующих слоев. Такую поверхность нетрудно получить, если в соответствующих условиях осуществить механическое диспергирование неорганических веществ. В силу некомпенсированности сил межатомного взаимодействия, свежееобразованная твердая поверхность должна обладать значительной реакционной способностью, связанной с существованием активных центров радикального или ионного типа. Эти активные центры поверхности в момент своего образования оказались способными инициировать полимеризацию ряда мономеров с прививкой в некоторых случаях образующегося полимера к твердой поверхности неорганических веществ [1, 2].

Для осуществления процессов полимеризации, инициируемых и катализируемых свежееобразованной поверхностью твердых веществ нами использован метод вибрационного измельчения материалов в присутствии мономера. Диспергирование производили в стальных и стеклянных ампулах при различных температурах в атмосфере воздуха, азота и в условиях удаления газов из мономеров. Частота работы вибрационных устройств составляла 50 гц и выше при амплитуде 2—5 мм.

Оказалось, что многие металлы, окислы и соли, никогда не ведущие себя в конденсированном состоянии или в виде сформированных кристаллов как инициаторы и катализаторы полимеризации, способны в употреблявшихся нами условиях вызывать быструю полимеризацию стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и других мономеров. Как удалось убедиться, для полимеризации необходимо наличие процесса интенсивного механического диспергирования твердых веществ, сопровождаемого возникновением свежей поверхности, обладающей исключительно высокой реакционной способностью в момент своего образования. Концентрация активных центров полимеризации в этих условиях велика и в ряде случаев на эффективность процесса не влияет наличие кислорода воздуха.

Механизм такой полимеризации определяется химической природой образующейся твердой поверхности и природой мономера. При полимеризации акрилонитрила на металлических Fe, Mg и Al при диспергировании последних в среде мономера происходит, по-видимому, передача электрона поверхностными атомами металла молекуле мономера с образованием активных частиц радикального или ионно-радикального типа. Сходный процесс происходит, очевидно, и в случае полимеризации стирола на металлических Fe, Ni и метилметакрилата на Fe, Ni и Mg. Образующиеся полимерные продукты представляют собой комбинации металлов с органическими макромолекулами. Процессы полимеризации стирола и метилметакрилата при дроблении ионных кристаллов типа NaCl, NH_4Cl , BaSO_4 , CaF_2 и т. п., по-видимому, также связаны с иницированием непосредственно электронами, что подтверждается, например, фактом полимеризации на NaCl таких двух мономеров как акрилонитрил и α -метилстирол. Продукты полимеризации в этом случае представляют собой обычные гомополимеры и не содержат следов металлов. На эффективности процесса резко отрицательно сказывается присутствие влаги. Иницирование полимеризации в присутствии свежееобразованных поверхностей таких соединений, как графит, сажа, кварц, силикагель, силикатное стекло, TiO_2 , ZnO связано с разрывом химических связей атомного типа при дроблении и существованием на поверхности свободных радикалов. Время существования таких радикалов достаточно велико, что позволяет производить диспергирование, например, кварца или графита отдельно от мономеров и наблюдать полимеризацию при смешении последних с измельченным материалом после многочасового хранения его в инертной атмосфере при комнатной температуре. Конечные продукты полимеризации представляют собой растворимые в обычных растворителях полимеры, содержащие до нескольких процентов химически связанного с ними неорганического вещества. Одновременно эти

процессы приводят к органофилизации поверхности ZnO , TiO_2 и SiO_2 за счет химической прививки органического полимера. Подобная органофилизация поверхности происходит и при диспергировании корунда Al_2O_3 в среде безводного ацетона.

Количество образующегося полимера пропорционально продолжительности помола в среде мономера; полимеризация начинается уже в первые моменты дробления твердого вещества. Наибольший выход полимера наблюдается при низком соотношении между мономером и диспергируемым материалом. На кинетике и эффективности процесса сильно сказывается изменение вязкости системы, происходящее в процессе помола по мере образования полимера.

Молекулярные веса образующихся гомополимеров не слишком высоки и находятся в интервале 20 000—40 000, что связано с большой концентрацией иницирующих частиц при непрерывно протекающем процессе дробления (при диспергировании SiO_2 эта величина составляет 10^{17} частиц на 1 г [3]). Кроме того, необходимо учитывать и процессы механической деструкции уже образовавшихся полимерных молекул.

Активную поверхность неорганических веществ можно использовать и для прививки к ней уже сформированных полимерных цепей, если осуществлять совместное диспергирование, например, графита, сажи или кварца с полиэтиленом и другими полимерами. В этом случае удастся непосредственно химически связать неорганический наполнитель с полимерным материалом.

С другой стороны процессы интенсивной механической деструкции полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, можно использовать для иницирования полимеризации виниловых мономеров и получения привитых и блок-сополимеров на их поверхности, как это было сделано, например, для системы целлюлоза — стирол. Вообще говоря, возникновение активных центров, вызывающих полимеризацию, связано с разрывом химических связей, в результате которого образуются свободные радикалы или активные ионы. При дроблении ковалентных соединений аморфного или кристаллического строения образуются центры радикального типа, иницирующие полимеризацию. Образование свежей поверхности в случае, например, $TiCl_3$, приводит к возникновению сильно дефектной кристаллической структуры, свободной от обычного адсорбционного слоя и способной непосредственно контактировать с молекулами стирола, что также приводит к полимеризации последнего. Дробление же молекулярных кристаллов типа нафталина не приводит к иницированию полимеризации, так как свежесформированная поверхность такого кристалла состоит из насыщенных молекул. Прививка образующегося полимера к твердым

поверхностям возможна, очевидно, только в случае образования устойчивой химической связи диспергируемого соединения с атомами углерода полимерной цепи. В этом случае измельчаемое вещество играет роль настоящего инициатора полимеризации, становясь частью образующихся макромолекул.

Краткость настоящего сообщения не позволяет остановиться более подробно на некоторых свойствах полученных привитых сополимеров на основе компонентов неорганического и органического происхождения. Следует упомянуть, что такие продукты можно использовать в качестве активных наполнителей полимерных систем, обеспечивающих лучшее совмещение с ними и более однородное распределение.

В заключение отметим, что процессы создания свежей поверхности на кристаллических низкомолекулярных органических солях, способных полимеризоваться, например, акрилате натрия, при их диспергировании в отсутствие других измельчаемых материалов также приводят к полимеризации этих мономеров в твердом состоянии. Иницирование полимеризации в этом случае связано с возникновением дефектов в структуре самих твердых мономеров.

Л и т е р а т у р а

1. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
2. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
3. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.

Summary

The intensive mechanical dispersion of a number of solid crystalline and amorphous inorganic substances (metals, oxides and salts) in vinyl monomers was used for polymerizing the latter under simple conditions. The reaction was induced by free radicals or active ions arising on the newly formed surface of the dispersing inorganic substances.

Depending upon the nature of the active surface such polymerization reactions may lead to grafting of the resultant polymer onto the solid surface of the dispersing substances.

Résumé

Les processus de concassage mécanique intensive d'une série de solides inorganiques à structure cristalline et amorphe (métaux, oxydes et sels) en milieu des monomères vinyliques sont utilisés pour la polymérisation de ces monomères dans des conditions ordinaires.

L'amorçage de polymérisation est effectué par des radicaux libres ou des ions actifs qui naissent sur une surface fraîche des substances inorganiques formée pendant la dispersion.

Selon la nature de la surface active les réactions pareilles de polymérisation peuvent aboutir au greffage du polymère formé à la surface solide des substances dispersées.

ПРОЦЕСС ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*А. В. Воложина, Г. И. Кудрявцев,
С. М. Скуратов, А. Е. Бонечная*
(СССР)

Полиамидирование представляет собой пример довольно редких и почти не изученных реакций с участием органических веществ, которые могут протекать в твердой фазе. Реакции поликонденсации бифункциональных соединений в твердой фазе вызывают не только большой теоретический интерес, но могут найти применение в технологии получения поликонденсационных смол. Литературные данные [1—5] об этих реакциях ограничиваются констатацией факта поликонденсации мономеров, находящихся в твердом состоянии.

Изучая общие закономерности процесса поликонденсации в твердой фазе, мы исследовали кинетику полиамидирования трех алифатических ω -аминокислот — аминоксантовой, аминокеларгоновой, аминокундекановой — и трех гексаметилендиаминовых солей адипиновой, тиродивалериановой и терефталевой кислот в зависимости от различных факторов.

В предварительной части работы в качестве методики исследования применяли гравиметрический метод — непрерывное взвешивание пробирки с мономером в процессе поликонденсации для измерения количества выделяющейся в результате реакции воды.

В качестве примера на рис. 1 приведены кривые кинетики полиамидирования аминокеларгоновой кислоты.

В настоящее время проводится более подробное исследование кинетики этих реакций с использованием методики двойного калориметра. Принцип метода состоит в том, что, в то время как в одном блоке двойного калориметра протекает эндотермическая реакция, через нагреватель этого блока пропускают электрический ток такой силы, чтобы сохранялось установленное до опыта равенство температур обоих блоков. Измеряя мощность

компенсирующего тока как функцию времени получают количественную характеристику кинетики протекающего в блоке эндотермического процесса. Этот метод позволяет получать точные данные о скорости процесса в каждый момент его протекания. Интегрирование кривых скорость — время позволяет вычислить тепловой эффект процесса.

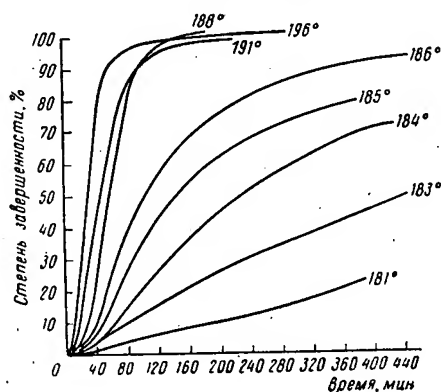


Рис. 1. Зависимость степени завершенности реакции, найденной гравиметрическим методом, от продолжительности процесса поликонденсации аминокеларгоновой кислоты.

На рис. 2 в качестве примера приведена кривая кинетики. Из полученных экспериментальных данных по изучению процесса полиамидирования аминокислот следует, что:

1. Поликонденсация аминокеларгоновой, аминокеларгоновой и аминокеларгоновой кислот в твердой фазе протекает с заметной скоростью в довольно узком интервале температур, лежащих вблизи температур этих аминокислот.

2. Реакция поликонденсации аминокислот в твердой фазе при этих температурах является эндотермической (14—18 ккал/моль).

3. Реакция имеет явно выраженный автокаталитический характер.

4. Скорость реакции для исследованных аминокислот имеет чрезвычайно высокий температурный коэффициент (при изменении температуры на 2° скорость изменяется почти в 2 раза).

5. Эффективная энергия активации этих реакций, насколько ее удалось определить при столь малом температурном интервале исследования, оказалась очень большой (порядка 100—200 ккал/моль).

6. Тепловой эффект реакции поликонденсации аминокислот в твердой фазе оказался резко зависящим от температуры и

изменялся от 2 до 3 ккал/моль на 2° . Характерно, что при наличии жидкой фазы (кривые, относящиеся к температурам 188, 191 и 196° на рис. 1) энергия активации процесса поликонденсации резко падает.

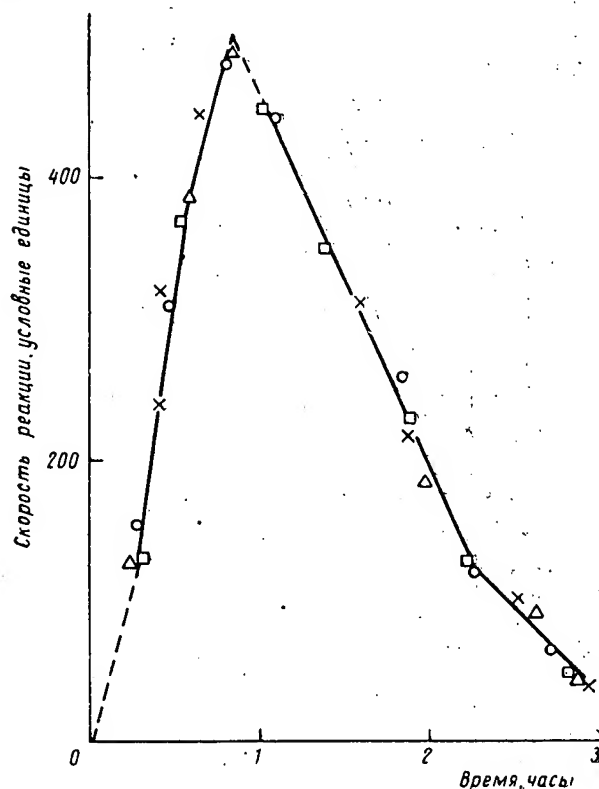


Рис. 2. Зависимость скорости реакции поликонденсации аминопеларгоновой кислоты, измеренной калориметрическим методом, от продолжительности этого процесса.

Температура $184,2^{\circ}$; ○, ×, Δ, □ — точки, полученные при параллельных опытах.

Поликонденсация соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты протекает с заметной скоростью, начиная с температур приблизительно на 25° ниже температуры ее плавления. Значения степеней завершенности реакции поликонденсации этой соли, найденные по количеству выделенной воды, превышает 100% на 7—14%. Они превышают также величины степеней завершенности, вычисленные по содержанию концевых аминогрупп. Причиной этого, по-видимому, является удаление, наряду с водой, летучего гексаметилендиамина.

Поликонденсация соли гексаметилендиамина и тиодивале-
риановой кислоты в твердой фазе исследована в интервале
152—155°. Выделение гексаметилендиамина из сферы реакции
при этом происходит в гораздо меньшей степени, чем в случае

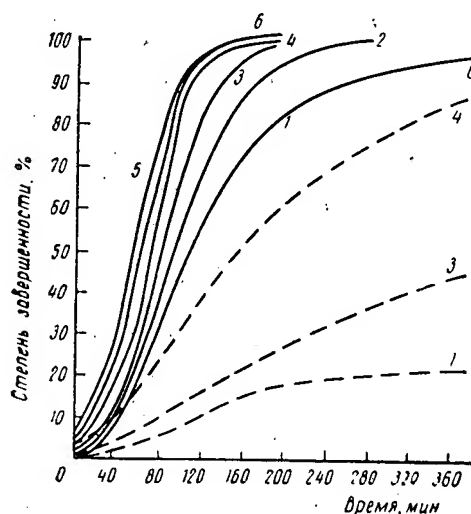


Рис. 3. Поликонденсация аминокислоты при 184°
и при 175° (—) в присутствии окиси магния.

1 — без катализатора; 2—0,1% окиси магния; 3—0,2% окиси магния;
4 — 0,5% окиси магния, 5 — 1% окиси магния, 6 — 2% окиси магния.

соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, по-видимому, вследствие более низких температур процесса полиамидирования. Поликонденсация соли гексаметилендиамина и терефталевой кислоты протекает с заметной скоростью при температуре не ниже 235°. В исследованном температурном интервале (240—250°) при поликонденсации этой соли в открытой пробирке происходит весьма интенсивное удаление гексаметилендиамина (4—8% от веса образца соли).

Таким образом, изучение кинетики полиамидирования гексаметилендиаминных солей в твердой фазе осложнено выделением гексаметилендиамина. Ввиду этого полученные данные можно оценивать лишь с качественной стороны. Интересно отметить, что чем выше температура плавления соли, тем ниже температурный коэффициент скорости реакции.

Реакция полиамидирования в жидкой фазе раствора или расплава обычно проводится без катализаторов, так как скорость этой реакции достаточно высока. Из приведенных выше данных видно, что продолжительность процесса полиамидирования в

твердой фазе до полной завершенности реакции (и особенно для получения высокомолекулярного полиамида) является весьма значительной. В связи с этим большой интерес представляет использование эффективных катализаторов процесса полиамидирования в твердой фазе с целью сокращения продолжительности этого процесса.

В результате исследования катализирующего действия на процесс полиамидирования аминоксантовой кислоты в твердой фазе различных добавок было найдено, что многие вещества основного, кислого и нейтрального характера могут ускорять этот процесс. В качестве примера на рис. 3 приведены кривые кинетики процесса поликонденсации аминоксантовой кислоты в присутствии различных количеств окиси магния. Следует отметить, что в присутствии 2, 1 и 0,5 % окиси магния при температуре 184° реакция частично протекает в жидкой фазе.

По своей эффективности каталитические добавки располагаются в следующий ряд: борная кислота 1 % > окись магния 0,2 % > щавелевокислый аммоний 0,5 % > уксуснокислый цинк 0,5 % > углекислый натрий 0,2 % > камфорсульфокислота 1 % > уксусная кислота 0,6 % > сернокислый аммоний 0,5 % > хлористое олово 1 %.

Наиболее эффективным катализатором из числа использованных в качестве добавок веществ является борная кислота. Ускоряя реакцию полиамидирования, борная кислота в то же время является мало эффективным стабилизатором макромолекул полиамида, что приводит к получению более высокомолекулярных полиамидов, чем при поликонденсации в тех же условиях в присутствии других катализаторов.

Л и т е р а т у р а

1. F. Schambret, Bull. Soc. Chim. France, 238, 1947.
2. J. Colonge, P. Guyot, Compt. rend., 233, 1604, 1951.
3. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ж. общ. химии, 29, 986, 1959.
4. H. Ludwig, Пат. ГДР 9346, 19.III.1955; Cl., 39c, 16. (Chem. Abstrs 52, 5883i, 1958).
5. A. Sluyterman, H. Weendaal, Recueil trav. chim., 71, 137, 1952; A. Sluyterman, M. Kooistra, Recueil trav. chim., 71, 277, 1952.

Summary

Polyamidation is an example of rather rare reactions that can take place in the solid phase. These reactions are of considerable theoretical and practical interest.

In a study of the general laws of polycondensation in the solid phase an investigation was undertaken of the polycondensation kinetics of three aliphatic ω -amino acids, aminoenanthic, aminopelargonic and aminoundecanoic, and three hexamethylenediamine salts of adipic, thiodivaleic and terephthalic acids with respect to temperature. In preliminary runs the kinetics were followed by continuous weighing of a test tube with the monomer and in this way, by measurement of the quantity of water liberated. At present a detailed calorimetric study of the reactions is being carried out, using a differential calorimeter of high sensitivity. The rate of reaction at a given moment is determined by the intensity of the absorbed heat influx (the reactions are endothermal at 170–190°). The work is at present finished with regards to aminoenanthic and aminopelargonic acids and in general has confirmed the results of the preliminary experiments.

As a result of the work carried out one may consider it to be established that:

1) Polycondensation of the amino acids in the solid phase proceeds at a noticeable rate over a rather short temperature range lying close to the melting point of the acids.

2) The rate of the polycondensation reaction in the solid phase has a very high temperature coefficient.

3) With respect to the effective activation energy of the process the amino acids arrange themselves in the series:

aminoundecanoic acid < aminoenanthic acid < aminopelargonic acid. Common to all the amino acids is the high value for activation energies of solid phase polycondensation. In the presence of a liquid phase the activation energy falls sharply.

4) The higher the melting temperature of the hexamethylene diamine salt of the dicarboxylic acid, the larger the temperature range of polycondensation in the solid phase and the lower the temperature coefficient of the rate of polycondensation.

A study has been made of the catalytic action of various substances of acidic, basic and neutral nature on the process. Many substances have been found to accelerate solid phase polycondensation. A kinetic series has been established with respect to the efficiency of the various catalytic additions.

Résumé

La polyamidation est un exemple des réactions assez rares qui peuvent se dérouler en phase solide. Ces réactions ont un grand intérêt théorique et pratique.

Au cours de l'étude des régularités générales du procédé de polycondensation de trois acides ω -aminés alyphatiques: amino-énantique, aminopélargonique et aminoundécanique- et de trois sels hexaméthylènediaminés des acides adipique, thiodivalérique et téréphtalique en fonction de la température été étudié. Dans la partie préliminaire du travail la cinétique était étudiée par le pesage de l'éprouvette avec le monomère pendant le procédé de polycondensation en mesurant ainsi les quantités de l'eau qui se dégage. Actuellement on effectue une étude calorimétrique de ces réactions en utilisant un calorimètre différentiel de haute sensibilité. La vitesse de réaction est déterminée à chaque moment suivant la puissance du courant thermique absorbé (à 170—190° ces réactions sont endothermiques). Actuellement le travail concernant les acides aminoénantique et aminopélargonique a terminé et en principe a confirmé les données des études préliminaires.

Par suite du travail exécuté on peut considérer comme le fait établi:

1. La polycondensation des acides aminés, qui ont été mentionnés, en phase solide se déroule à une vitesse sensible dans un intervalle assez étroit des températures qui sont aux environs des températures de fusion des acides aminés.

2. La vitesse de la polycondensation en phase liquide a un coefficient de température très élevé.

3. Suivant l'énergie effective d'activation du procédé de polycondensation en phase solide les acides aminés sont disposés dans le rang suivant: aminoundécanique < aminoénantique < aminopélargonique.

Le point commun pour tous les acides consiste en grande signification de l'énergie d'activation du procédé de polycondensation en phase solide. En présence de phase liquide l'énergie d'activation chute brusquement.

4. Plus la température de fusion du sel hexaméthylènediaminé d'acide dicarbonique est élevée, plus haute est la température initiale de polycondensation de ce sel, plus grand est l'intervalle de température de polycondensation en phase liquide et d'autant moins est le coefficient de température de la vitesse de réaction de polycondensation.

Une action catalysante des substances différentes de la nature basique, acide et neutre sur le procédé de polycondensation en phase solide a été étudiée. On a trouvé que plusieurs substances accélèrent la réaction de polycondensation en phase solide. On a établi le rang cinétique suivant l'effectivité des différentes additions catalytiques.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 14 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

THE MECHANISM OF POLYMERIZATION
OF ϵ -AMINOCAPROLACTAM CATALYZED
BY PHOSPHORIC ACID

F. Geleji, A. Szafner, Z. Holly, L. Szollar
(Hungary)

The polymerization of caprolactame taking place in the presence of water has been investigated by a number of authors. On the basis of Wiloth's [1], Hermans' [2], Mathes' [3], and Majury's [4] works it is known that in the presence of water or of catalysts giving off water, the polymerization of the caprolactame does not take place with a uniform reaction mechanism but with several reactions proceeding simultaneously. Compounds which give off water at the temperature of the polymerization that is at 256° are used as catalysts. Thus primarily hexamethylene diammonium adipate and aminocaproic acid are used. The acids and bases employed during the polymerization exert only a slight catalytic effect; their role consists at first in fixing the desired molecular weight.

During our work it was investigated whether the phosphoric acid, besides its chain-closing effect, catalyzes the polymerization of the caprolactame. The reaction



taking place at 250° and the water formed during the reaction are primarily expected to exert a catalytic effect. It was doubtful whether the phosphoric acid of 1/100—1/200 moles that is of a quantity equivalent to an order of magnitude stabilizing the molecular weight yields enough water for the polymerization of a velocity desired under industrial circumstances.

The polymerizations were carried out in a boiler heated by diphenyl boiling at 256°. The phosphoric acid was added to the carefully distilled and recrystallized caprolactame. The polymerization was carried out under a purified and dried nitrogen gas atmosphere. The progress of the polymerization was controlled by removing from time to time a test tube from the polymerizing apparatus. The polymer samples were processed in the way usual in the technical literature.

The progress of the polymerization is shown in fig. 1. On the basis of the trend and shape of the curve it can be seen that the phosphoric acid exerts a considerable catalytic effect. The correlation between conversion and time is shown in Table. When examining in detail the character of the Table and the pertinent curves, it can be seen that the polymerization starts in the first minutes. Depending on the concentration of the catalyst, the velocity of polymerization is constant for a shorter or

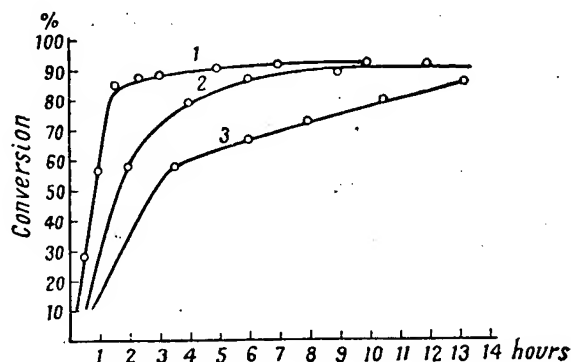


Fig. 1. Polymerization of caprolactam in presence of phosphoric acid.

1 — 1,0 molar % H_3PO_4 ; 2 — 0,5 molar % H_3PO_4 ; 3 — 0,3 molar % H_3PO_4 .

longer time. In every case the velocity is an order of magnitude higher than the usual velocities to be observed in presence of water. It is striking that the velocity to be observed on the curves is uniform until relatively high conversion percentages then a sudden breaking can be observed which can be explained by decrease of the concentration of the monomers being apt to be polymerized. The fore-part of the conversion curve cannot be treated with certainty because the polymerization starts with such abruptness that an induction period cannot be observed even by Majury's dilatometric method.

In the linear stage the velocity of polymerization is inversely proportional to the concentration of catalyst.

At the end of the polymerization a real acidamide bond is formed in which the phosphoric acid is present as an acid of one valency. This is proved by fig. 2.

It can be seen that the same relative viscosities and molecular weights, respectively, can be obtained as with an identical quantity of a monobasic acid, e. g. with benzoic or acetic acid, or with equivalent adipic acid.

Table

Change of the velocity of polymerization with concentration of catalyst

Concentration of catalyst	Time of polymerization, minutes	Conversion, %	$\frac{\text{Conv.}}{\text{hour}} = \text{Velocity}$	$\frac{\text{Velocity}}{\text{Conc.}}$
1 molar %	10	9,4		
	20	18,9		
	30	28,4		
	40	37,2		
	50	46,7		
	60	56,4		
	70	65,9		
	80	76,5		
	90	85,4	↓ 56,7	↓ 56,7
	100	86,5		
	110	86,9		
	120	87,4		
	130	87,5		
	140	87,7		
	150	88,0		
	180	89,5		
	300	90,5		
	420	91,0		
	1320	91,5		
0,5 molar %	10	4,75		
	20	9,55		
	30	13,90		
	40	18,62		
	50	23,2		
	60	27,93		
	70	32,61		
	80	37,35		
	90	42,1		
	100	44,82		
	110	49,71		
	120	54,42	↓ 28,5	↓ 57,1
	240	79,00		
	360	87,0		
	540	88,5		
	1680	91,0		

Table (cont.)

Concentration of catalyst	Time of polymerization, minutes	Conversion, %	Conv. hour = Velocity	Velocity Conc.
0,3 molar %	10	2,75	↓ 16,6	↓ 55,7
	30	8,28		
	60	16,66		
	90	24,98		
	120	33,19		
	150	41,72		
	180	49,98		
	210	58,0		
	360	67,0		
	480	73,0		
	630	80,0		
	1160	90,0		

At the beginning of the polymerization the phosphoric acid forms with the caprolactam a salt which can be prepared with a composition corresponding to 1 mole of phosphoric acid and 1 mole of caprolactam. The salt has a crystalline appearance; its melting point is 67—68°.

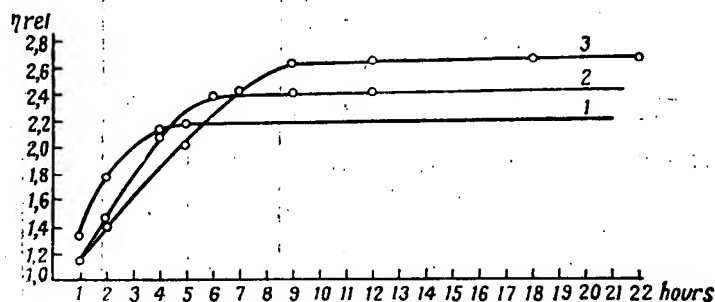


Fig. 2. The dependence of relative viscosity of polycaprolactam from the amount of phosphoric acid used.

1 — 1.0 molar % H_3PO_4 ; 2 — 0.5 molar % H_3PO_4 ; 3 — 0.3 molar % H_3PO_4 .

On the basis of literature data it can be inferred that the sensitivity of the polyamids towards oxygen is decreased by the phosphoric acid and its salts. Therefore it was investigated whether the sensitivity towards oxygen can be observed also in case of polymerization catalyzed by phosphoric acid.

The results of the investigations are strikingly shown in figs. 3 and 4.

It was observed that the lactame mixture polymerizing under the catalytic influence of phosphoric acid is more sensitive against the oxygen of air than the mixtures containing no phosphoric acid. At the temperature of polymerization the oxydation takes place with such a velocity that the more exact measurement had to be carried out at a lower temperature that is at 150° . The quantity

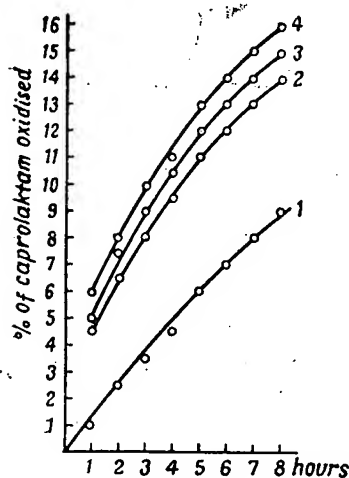


Fig. 3. The oxidation of caprolactam in presence of phosphoric acid at 150° .

1 — 0.0 molar% H_3PO_4 ; 2 — 0.5 molar% H_3PO_4 ; 3 — 0.75 molar% H_3PO_4 ; 4 — 1.0 molar% H_3PO_4 .

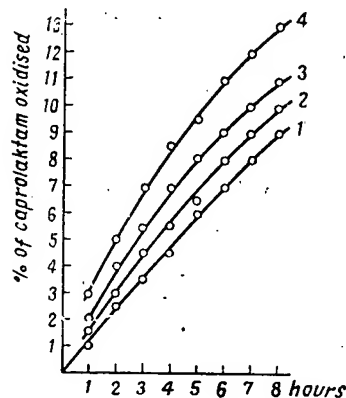


Fig. 4. The oxidation in presence of phosphoric acid and cupric acetate at 150° .

1 — 0.0 molar% H_3PO_4 ; 2 — 0.5 molar% H_3PO_4 + 0.2% Cu acetate; 3 — 0.75 molar% H_3PO_4 + 0.2% Cu acetate; 4 — 1.0 molar% H_3PO_4 + 0.2% Cu acetate.

of the caprolactame consumed by the oxydation was measured by Franz's and Knizek's method [5]. The oxydation was carried out by giving 1, 0.75, and 0.5 mole % of phosphoric acid, respectively, to 400 g of caprolactame heated to 150° and by bubbling air through the lactame with a velocity of 10 l/hour. It is shown by the figures that the rate of oxydation is proportional to the quantity of the employed phosphoric acid. The rate of oxydation can be driven back by employing copper compounds. On the basis of this fact it can be inferred that during the reaction of the phosphoric acid and caprolactame also free radicals are formed. In order to determine whether chain reactions taking place according to the mechanism of free radicals play a role in the polymerization of the caprolactame, polymerizations were carried out in the presence of inhibitors. The results are shown in fig. 5.

It is shown by the Figure that in the presence of hydroquinone or pyrogallol the velocity of polymerization is considerably decreased. The former velocity of 56,7 conversion % per hour is diminished to 31,9 in case of pyrogallol and to 36,8 in case of hydroquinone. Besides the probably oxydizing reaction according to the free radical mechanism also other reactions may take place

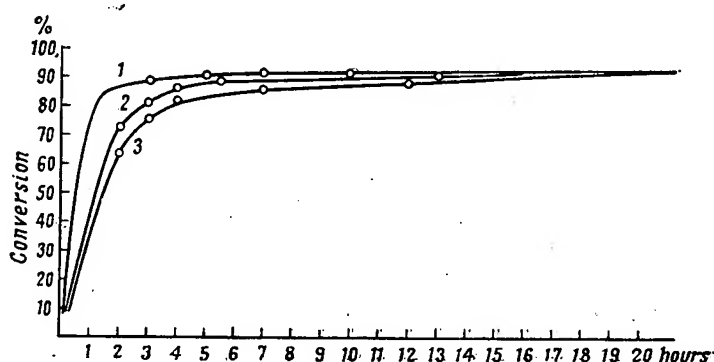
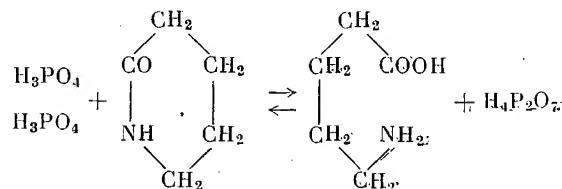


Fig. 5. Polymerization of caprolactam in presence of phosphoric acid and various inhibitors.

1 — 1,0 molar% H_3PO_4 ; 2 — 1,0 molar% H_3PO_4 + 1,0 molar% hydroquinone; 3 — 1,0 molar% H_3PO_4 + 1,0 molar% pyrogallol.

in the polymerization of the caprolactame; therefore the inhibitor presumably exerted only a retarding effect. It is worth mentioning that in the presence of caprolactame a change can be observed even on the curve showing the transformation of phosphoric acid to pyrophosphoric acid. The transformation of orthophosphoric acid taking place at 256° is shown in fig. 6a and the change of the mixture of orthophosphoric acid and caprolactame of 1:1 molar ratio at 256° with time is shown in fig. 6b.

At the temperature of polymerization, in the presence of caprolactame, the pyrophosphoric acid is present in the polymeric mixture in a constant quantity on the basis of which it can be inferred that an equilibrium of certain degree develops through the caprolactame, between the phosphoric and pyrophosphoric acid.



Owing to this extremely fast polymerization reaction, it is not probable that here only this ring-opening reaction occurs. In our opinion it is more probable that instead of the water split off from the phosphoric acid, the phosphoric acid itself opens the caprolactame ring. This latter process is more probable because the very quick polymerization reaction cannot be explained by

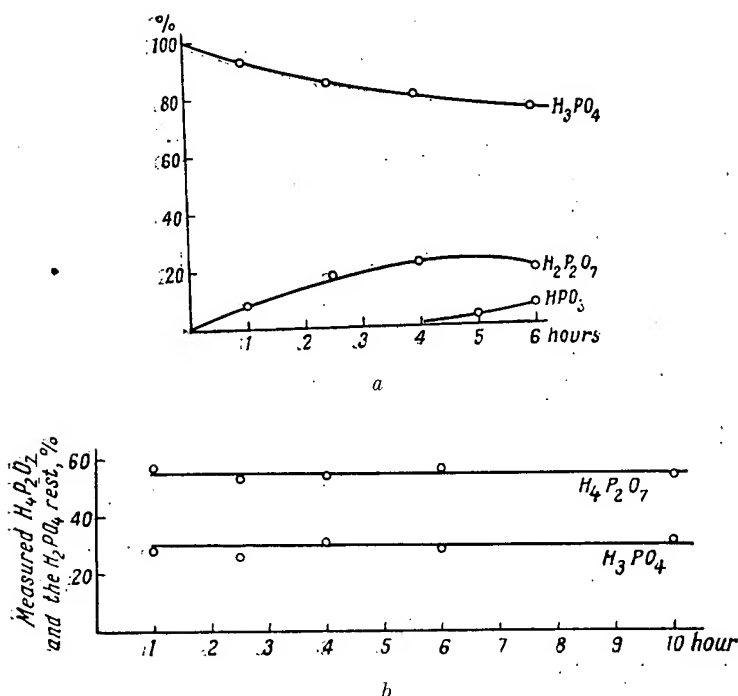


Fig. 6. H_3PO_4 alteration on 256°

a. in the function of time; b. in the presence of ϵ -aminocaprolactam.

the aid of the water quantity being released by the employed phosphoric acid quantity. According to our conception the phosphoric acid forms with the caprolactame a very reactive adductum which starts a further chain increase whilst the phosphoric acid splits off from the increasing chain (adductum) and activates newer monomers. This conception is in accordance with Mathes' observation according to which in the caprolactame mixture to be polymerized only about 43,5% of the phosphoric acid can be found in a state bound to the polymeric chain.

References

1. F. Wiloth, Makromolek. Chem., 14, 156, 1954.
2. P. H. Hermans, J. Appl. Chem. 5, 493, 1955.
3. A. Mathes, Makromolek. Chem., 13, 90, 1954.
4. T. G. Majury, J. Polymer Sci., 31, 383, 1958.
5. J. Franz, J. Knizek, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 4, 1253, 1957.

 Автореферат

Исследование полимеризации капролактама в присутствии воды проводилось многими авторами. В работах Wiloth, Hermans и его сотрудника Mathes внимание было направлено главным образом на то, что в процессе полимеризации наблюдается временное образование аминокaproновой кислоты, которая затем подвергается превращению в полимер по чисто конденсационному механизму.

Установлено, что роль, которую играет катализатор (вода, аминокaproновая кислота, гексаметилендиаминадипат) состояла в обеспечении полимеризующейся системы водой при температуре конденсации.

В наших исследованиях была применена фосфорная кислота как катализатор при полимеризации капролактама, главным образом для того, чтобы проверить литературные данные, в соответствии с которыми в присутствии фосфорной кислоты появляется определенная устойчивость к кислороду. Однако в наших исследованиях было найдено, что окисление капролактама меньше в присутствии фосфорной кислоты, чем в ее отсутствии. Было показано, что эта более высокая чувствительность является причиной образования заметного количества свободных радикалов при взаимодействии фосфорной кислоты с капролактамом, которые быстро реагируют с кислородом. Окисление замедляется более эффективно такими ингибиторами полимеризации, которые охотнее вступают в реакцию со свободными радикалами, чем кислород.

Наши дальнейшие исследования проводились на основании высказанных выше соображений. Как известно из литературы, фосфорная кислота является очень эффективным катализатором полимеризации, как в присутствии воды, так и в безводной среде. Так как фосфорная кислота играет в процессе полимеризации не только роль катализатора, но прежде всего агента, обрывающего цепь, то оптимальные количества фосфорной кислоты должны соответствовать требованиям, предъявленным к готовому продукту.

Установлено, что наиболее подходящие молекулярные веса получаются в присутствии 1/100 и 1/200 *моля* фосфорной кислоты на моль капролактама. С такими количествами фосфорной кислоты в присутствии воды, или без нее, происходит быстрая полимеризация. Скорость полимеризации обратно пропорциональна квадратному корню из количества катализатора. При снижении количества катализатора до 1/400—1/200 *моля* на моль капролактама роль воды, присутствующей помимо катализатора, становится заметнее, и можно наблюдать различные скорости полимеризации в зависимости от концентрации фосфорной кислоты.

При температуре полимеризации фосфорная кислота проявляет тенденцию превращаться в пирофосфорную кислоту. Найдено, что именно при этом превращении образуются наиболее эффективные радикалы, благодаря которым скорость раскрытия цикла капролактама больше, чем в присутствии воды. Показано, что, в соответствии с нашими взглядами, фосфорная кислота является не только катализатором при раскрытии цикла, но также ускоряет реакцию роста цепи.

Résumé

L'étude de polymérisation de caprolactame en présence d'eau s'effectuait par nombreux auteurs. Dans les travaux de Wiloth, Hermans et son collaborateur Mathes l'attention était prêtée essentiellement sur ce fait que durant la polymérisation avait lieu une formation temporaire de l'acide aminocaproïque, transformé ensuite en polymère selon un mécanisme purement condensant.

On a établi que le rôle du catalyseur (l'eau, acide aminocaproïque, hexaméthylènediaminadipate) consistait à assurer le système polymérisable de l'eau à température de condensation.

Dans le but essentiel de vérifier les données littéraires selon lesquelles en présence d'acide phosphorique s'apparaît une certaine résistance à l'oxygène, nous avons utilisé dans nos études l'acide phosphorique comme catalyseur de polymérisation de caprolactame. Cependant par suite de nos études on a trouvé que l'oxydation de caprolactame était plus faible en présence d'acide qu'en son absence. On a montré que cette sensibilité plus haute était la cause de formation d'un nombre sensible de radicaux libres, à l'interaction de l'acide phosphorique avec le caprolactame, qui réagissent vite avec l'oxygène. L'oxydation est ralentie plus effectivement par des inhibiteurs de polymérisation qui s'engagent en réaction avec les radicaux libres avec plus de légèreté, que l'oxygène.

Nous continuons nos études en nous basant sur les considérations ci-dessus indiquées. On sait de la littérature que l'acide phosphorique est le catalyseur de polymérisation très effectif aussi en présence d'eau qu'en milieu anhydre. Comme l'acide phosphorique joue au cours de polymérisation non seulement le rôle de catalyseur mais avant tout, le rôle d'agent qui interrompe la chaîne, les quantités optima d'acide phosphorique doivent correspondre aux exigences envers les produits finis.

On constate que les poids moléculaires les plus convenants sont obtenus en présence de 1/100 et 1/200 *mol* d'acide phosphorique par *mol* de caprolactame. Avec de telles quantités d'acide phosphorique en présence ou en l'absence d'eau est effectuée une polymérisation rapide. La vitesse de polymérisation est inversement proportionnelle à la racine carrée de la quantité de catalyseur. Au décroissement de quantité de catalyseur à 1/400—1/200 *mol* par *mol* de caprolactame le rôle de l'eau qui est présente outre le catalyseur devient plus sensible et suivant la concentration d'acide phosphorique les différentes vitesses de polymérisation peuvent être observées.

A température de polymérisation l'acide phosphorique tend à se transformer en acide pyrophosphorique. On trouve que c'est justement par suite de cette transformation que les radicaux les plus actifs se forment. Grâce à ces radicaux la vitesse de l'ouverture de cycle de caprolactame est plus grande qu'en présence d'eau. On montre que conformément à nos opinions l'acide phosphorique non seulement catalyse l'ouverture de cycle mais aussi accélère la réaction de croissance de chaîne.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАПРОЛАКТАМА, ЭНАНТОЛАКТАМА
И КАПРИЛОЛАКТАМА В НЕПОЛЯРНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ ИХ НАТРИЕВЫХ
СОЛЕЙ И ДВУОКСИ УГЛЕРОДА,
КАК АКТИВАТОРА**

С. Хщонович. Б. Остажевский. М. Влодарчик
(Польша)

А в т о р е ф е р а т

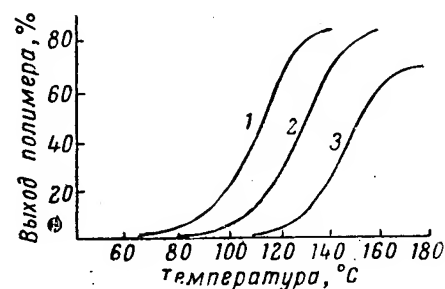
Исследование процесса полимеризации ϵ -капролактама (КЛ) в присутствии натрия было начато Hanford, Joys [1] и продолжено некоторыми другими химиками, изучавшими многие процессы полимеризации. Обычно принимается, что в случае капролактама полимеризация является ионным процессом, причем натриевая соль КЛ является истинным активирующим агентом.

В ранних статьях Chrzczonowicz [2—4] описана полимеризация КЛ в растворителе в присутствии натриевой соли и двуокиси углерода.

В настоящей работе приводится новый метод полимеризации капролактама. Метод дает возможность получения поликапролактама в порошкообразной форме с хорошим выходом, пригодного для производства волокон. Метод состоит в пропускании CO_2 при температуре выше 110° через раствор капролактама в неполярном растворителе, в котором диспергирована натриевая соль капролактама. Как натриевая соль N-карбоникапролактама, которая осаждается в этих условиях, так и полимер, содержащий CO_2 , могут быть использованы в качестве очень активных катализаторов блочной полимеризации КЛ [2—4]. Исследования кинетики анионной полимеризации капролактама в блоке, описанные другими авторами [5, 6], дают дополнительные доказательства каталитической активности этих веществ. Продолжая наши исследования по механизму процессов полимеризации капролактама [7, 8] и других лактамов, нам удалось подтвердить наши более ранние предположения, что энантолактамы и каприлолактамы также полиме-

ризуются в неполярных растворителях в присутствии натриевых солей лактамов и CO_2 . Полимеризация этих лактамов проводится путем пропускания CO_2 в раствор лактама в неполярном растворителе, в котором диспергирована натриевая соль лактама при температуре, лежащей выше температуры разложения соответствующих натриевых солей N-карбоксилактамов. Полимеризация протекает быстро (в течение 10—40 мин.), причем натриевая соль лактама является истинным активизирующим агентом, а CO_2 — сокатализатором, промотирующим отщепление ионов натрия от натриевой соли лактама, а также вызывающим промежуточное образование натриевой соли N-карбоксилактама. Температура, при которой происходит

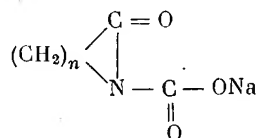
декарбоксилирование натриевой соли лактама в присутствии лактама, оказывает решающее влияние на ход процесса полимеризации. Это связано с устойчивостью цикла соответствующего лактама. Из кривых, иллюстрирующих зависимость степени реакции от температуры, можно видеть, что полимеризация лактама начинается при температуре, близкой к температуре разложения его натриевой соли. При более низких температурах получают продукты, легко растворимые в воде. Зависимость степени полимеризации капролактама (КЛ), энантолактама (ЭЛ) и каприлолактама (КИЛ) от температуры представлена на рисунке (время: 40 мин., 0,33 грамм-атома Na на моль лактама, начальная концентрация мономера 20 г/100 г растворителя).



Влияние температуры на глубину полимеризации (продолжительность реакции 40 мин., 0,33 г/атома Na/моль лактама, начальная концентрация мономера 20 г/100 мл растворителя).

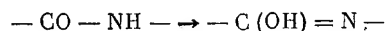
1 — каприлолактam, 2 — энантолактam,
3 — капролактam.

Исследование продуктов, получаемых после реакции CO_2 с натриевой солью лактама в бензоле, приводит для этих соединений к формуле:



При более высокой температуре эти соединения декарбоксилируются. Приняв образование этих соединений, можно

объяснить легкость превращения лактама в линейный полимер. При декарбоксилировании этих соединений образуются ионы, которые могут реагировать с лактамом [3]. Возможно также, что при той же реакции образуются циклические соединения [3]. Так как связь азот — углерод в молекуле лактама может иметь частично ненасыщенный характер:



то можно допустить, что исследуемый процесс относится к тому типу, который предложено было называть «таутомерной полимеризацией» [9]. Небольшие количества NaOH в реакционном центре (введенные с натрием) действуют как энолизирующий агент. Однако концентрация ионов OH не должна превышать некоторой максимальной величины, сверх которой они будут оказывать ингибирующее действие (гидролиз образовавшихся амидов), останавливать реакцию полимеризации или способствовать образованию продуктов с низкой степенью полимеризации [3]. Объяснение механизма полимеризации, так же как влияние температуры, количества катализатора, концентрации мономера на ход реакции, степень полимеризации и содержание олигомеров, включено в полный текст доклада.

Л и т е р а т у р а

1. W. E. Hanford, R. M. Joyce, J. Polymer Sci., 3, 167, 1948
2. S. Chrzczonowicz, Zesz. Nauk. Poln. Łódzkiej, Chemia, 3, 94, 1955.
3. S. Chrzczonowicz, ibid 5, 65, 1957.
4. S. Chrzczonowicz, Patent P. R. L., 41. 536, 1958.
5. O. Wichterle, J. Králíček, J. Šebenda, Chem. listy, 52, 636, 1958.
6. J. Šebenda, J. Králíček, ibid 52, 758, 1958.
7. S. Chrzczonowicz, M. Włodarczyk, Symposium IUPAC Komis. f. Makromol. Wiesbaden, Sektion III — C — 5(1959)
8. S. Chrzczonowicz, M. Włodarczyk, Chem. Analit. Zeszyt Specjalny VI Zjazdu Polsk. Tow. Chem., 111, 1959.
9. Б. Н. Рutowский, А. А. Берлин, Р. Забырина. Ж. общей химии, 11, 550, 1941.
10. A. Matthes, J. Prakt. Chem., 162, 245, 1945.

Summary

Investigations of the polymerization of ϵ -caprolactam (CL) in the presence of sodium were initiated by Hanford, Joyce [1] and continued by several other chemists. They were concerned with bulk polymerization processes. It is generally

maintained that in this case the polymerization is an ionic process, the sodium salt of CL being the true activating agent.

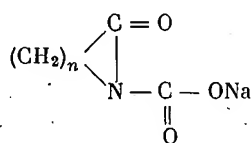
In the earlier papers of Chrzczonowicz [2, 3, 4] the polymerization of CL in a solvent and in the presence of its sodium salt and CO_2 was described.

In the present work, a new method of polymerization of caprolactam is presented. The method makes it possible to produce in good yields polycaprolactam in powder form which may be used to spin fibres. It consists in passing CO_2 at a temperature above 110° through a solution of caprolactam in non-polar solvents in which the sodium salt of caprolactam has been dispersed. The sodium salt of N-carboxycaprolactam, which precipitates in these conditions and the polymer containing CO_2 can both be used as very active catalysts of the bulk polymerization of CL [2, 3, 4]. Kinetic investigations of the anionic polymerization of caprolactam in bulk described by other authors [5, 6] supplied another proof of the catalytic activity of the above substances.

Continuing our investigations of the mechanism of the polymerization process of caprolactam [7, 8] and other lactams we have been able to confirm our earlier supposition that enantolactam and caprylolactam also polymerize in non-polar solvents in the presence of sodium salts of lactams and CO_2 . The polymerization of the above lactams is carried out by introducing CO_2 at temperatures above the decomposition temperature of the respective sodium salt of N-carboxylactam into a solution of lactam in non-polar solvent in which the sodium salt of lactam has been dispersed. The polymerization occurs in a short time (10—40 minutes), the sodium salt of lactam being the true activating agent and CO_2 — a cocatalyst promoting the dissociation of sodium ions from the sodium salt of lactam, as it induces the intermediate formation of the sodium salt of N-carboxylactam. The temperature at which decarboxylation of the sodium salt of lactam in the presence of lactam takes place bears a decisive effect on the course of polymerization process. This is connected with the stability of the respective lactam ring. It can be seen from graphs illustrating the dependence of the extent of reaction on temperature, that the polymerization of a lactam begins at a temperature near the temperature of decarboxylation of its sodium salt. At lower temperatures the products obtained are readily soluble in water.

The dependence of the extent of polymerization of caprolactam (CL), enantolactam (EL), and caprylolactam (CyL) on temperature is presented on graph 1 (time: 40 min., 0.33 gram-atom Na/mole lactam, initial concentration of monomer 20 g./100 g. solvent).

Investigations of the products which are obtained after the reaction of CO_2 with the sodium salt of lactams in benzene point to a formula:

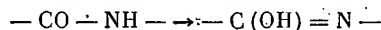


for these compounds.

They undergo decarboxylation at higher temperatures. Assuming the formation of the above compounds; the readiness of the conversion of the lactam to a linear polymer can be explained. The decarboxylation of these compounds yields ions which can react with the lactam [3].

It is also probable that cyclic compounds are formed in the same reaction [3].

As the nitrogen-carbon bond in the lactam molecule can have a partially unsaturated nature



it may be assumed that the investigated process is of the type, which was proposed to be called «tautomeric polymerization» (9). Small amounts of NaOH in the reaction centre (introduced with sodium) act as an enolizing agent. However, the concentration of OH^- ions should not exceed some maximum value above which they would exert an inhibiting action (hydrolysis of the amides formed) stopping the polymerization reaction or yielding products of low degree of polymerization [3].

The explanation of the mechanism of polymerization, as well as effect of temperature, amount of catalyst, concentration of monomer on the course of the reaction, the degree of polymerization and the content of oligomers will be included in the full text.

Résumé

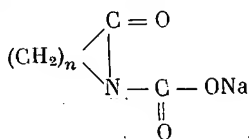
L'étude du processus de polymérisation d' ϵ -caprolactame (CL) en présence de sodium a été commencée par Hanford, Jonce et poursuivie par quelques autres chimistes étudiant beaucoup de processus de polymérisation. On admet, en général, que dans le cas du caprolactame la polymérisation est un procès ionique, le sel de sodium (CL) étant un vraie agent d'activation.

Dans les articles primaires de Chrozczonek a été décrite la polymérisation de CL dans le solvant en présence de sel de sodium et de gaz carbonique.

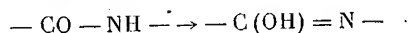
Dans ce travail est donnée une nouvelle méthode de polymérisation du caprolactame. La méthode donne la possibilité d'obtenir un bon rendement du polycaprolactame sous forme de poudre convenable pour la production des fibres. La méthode consiste à faire passer CO_2 à température, supérieure à 110° à travers la solution du caprolactame dans le solvant non-polaire dans lequel est dispersé le sel sodique du caprolactame. Le sel sodique de N-carboxycaprolactame qui se précipite dans ces conditions aussi bien que le polymère contenant CO_2 peuvent être utilisés à titre des catalyseurs très actifs de polymérisation en bloc de CL. Les études de la cinétique de polymérisation anionique du caprolactame en bloc décrites par d'autres auteurs donnent des preuves supplémentaires de l'activité catalytique de ces substances. En poursuivant nos études sur le mécanisme du processus de polymérisation du caprolactame et d'autres lactames nous avons réussi à confirmer nos suppositions que l'œnantolactame et caprylolactame se polymérisent aussi dans les solvants non-polaires en présence des sels sodiques des lactames et de CO_2 . La polymérisation de ces lactames est effectuée par barbotage de CO_2 dans la solution de lactame dans le solvant inpolaire où est dispersé le sel sodique de lactame à température, supérieure à celle de décomposition des sels sodiques correspondants de N-carboxylactames. La polymérisation s'effectue vite (en 10—40 min); dans ce cas le sel sodique de lactame est un vrai activateur et CO_2 est un cocatalyseur, promoteur de la fission des ions de sodium du sel sodique de lactame et initiateur de formation intermédiaire du sel sodique de N-carboxylactame. La température de décarboxylation du sel sodique de lactame en présence de lactame exerce un influence décisive sur le processus de polymérisation. Ce fait est dû à la stabilité du cycle du lactame correspondant. Selon les courbes illustrant la relation entre le degré de réaction et la température on peut voir que la polymérisation du lactame commence à température, proche de celle de décomposition de son sel de sodium. A températures plus basses on obtient les produits faciles à dissoudre en l'eau. La relation entre le degré de polymérisation du caprolactame (CL), de l'œnantolactame (E. L.) et du caprylolactame (C. J. L.), d'une part, et la température, d'autre part, est présentée par la figure 1 (temps: 40 min, 0,33 g de Na/mol du lactame, la concentration initiale du monomère — 20/100 g de solvant) fig. 1.

L'étude des produits obtenus après la réaction de CO_2 avec le sel sodique de lactame dans le benzène a amené à la création

pour ces composés de la formule



A température plus haute ces composés se décarboxylent. En admettant la formation de ces composés on peut expliquer la facilité de conversion du lactame en polymère linéaire. Lors de la décarboxylation de ces composés se forment des ions qui peuvent réagir avec le lactame. Il est aussi possible que par suite de la même réaction se forment les composés cycliques. La liaison azote-carbone dans la molécule du lactame pouvant avoir un caractère partiellement insaturé



On peut admettre que le processus indique se rapporte au type qu'on a proposé nommer «polymérisation tautomérique». Des petites quantités de NaOH dans le centre réactionnel (insérées avec le sodium) agissent comme agent émolisant. Cependant la concentration des ions OH ne doit pas dépasser un certain maximum au-dessus duquel ils se mettront à exercer une action inhibitrice (hydrolyse des amides formés), à arrêter la polymérisation et à favoriser la formation des produits à bas degré de polymérisation. L'explication du mécanisme de polymérisation ainsi que de l'influence de la température, de la quantité du catalyseur de la concentration de monomère sur le cours de réaction, le degré de polymérisation, et la teneur en oligomères est insérée dans le texte complet du rapport.

INVESTIGATION ON THE ISOMERIZATION
OF MALEATE — FUMARATE
AT THE ESTERIFICATION WITH VARIOUS GLYCOLS

*I. Vancsó-Szmercsányi, K. Maros-Gréger,
E. Makay-Bódi*

(Hungary)

It has been found already in 1929 by Carothers that, at the esterification of maleic acid at 200°, a transformation of the cis-modification into the trans-modification takes place [1]. With regard to numerous properties the fumarate esters deviate from the maleate esters. A considerable discrepancy occurs, for example, in the number of viscosity, the softening point of the maleates and fumarates [2, 3]. Also in the polymerizing reactivity a discrepancy can be observed [3].

On account of these differences the maleate — fumarate transformation is of considerable importance in connection with polyester contact resins also from the practical point of view.

Investigations have been found to be insufficient or rather, no unanimous opinion could be attained by the authors to permit an elucidation of the question to what extent the various factors would influence the isomerization.

In our present paper we want to give an account about the results of our investigations in which the esterification of maleic anhydride had been carried out with glycols of various compositions (molecular structure) and the effect of the glycols on the cis — trans transformation was examined. Further, this discussion shows also the results obtained at the preparation of mixed esters, when, dependent on the chemical character, the isomerization had been investigated.

Experimental method

The polyesterification was carried out in fusion without catalyst. The applied dicarboxylic acids and dialcohols were present in equivalent amounts in every case. The temperature of the con-

condensation was 160–175°, the duration of the condensation 12–14 hours. Probes were taken from the reaction mixture during the polymerization. The acid-number of the probes was determined and from these acid-numbers the molecular weights could be calculated. The different polyester probes with various molecular weights were submitted to cold saponification in NaOH solution. The maleic acid and fumaric acid were determined from the decomposed polyesters with polarograph [4].

Experimental results

Maleic anhydride and, individually in each case, the following glycols have been used in the polycondensation:

1. Ethylene glycol
2. 1,2-propylene glycol
3. 1,3-butylene glycol
4. diethylene glycol

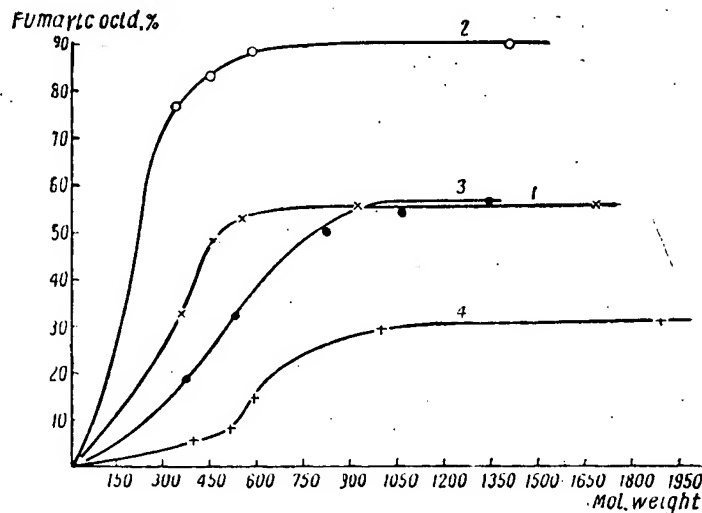


Fig. 1. Cis-trans isomerization at the polycondensation of maleic anhydride with different glycols. Materials used by polycondensation:

1 — Ethylene glycol + maleic anh., 2 — 1,2-propylene glycol + maleic anh.; 3 — 1,3-butylene glycol + maleic anh.; 4 — Diethylene glycol + maleic anh.

The following starting material was applied when mixed esters were prepared:

1. 1,3-butylene glycol, maleic anhydride, phthalic anhydride (Mole ratio of the acids: 1 : 1)

2. Ethylene glycol, maleic anhydride, phthalic anhydride (Mole ratio: 1 : 1).

3. Ethylene glycol, maleic anhydride, succinic acid (Mole ratio: 1 : 1).

4. Ethylene glycol, maleic anhydride, sebacinic acid (Mole ratio: 1 : 0,25)

The amount of the fumaric acid determined from the decomposed polyesters with polarographic methods has been represented graphically as a function of the molecular weight of the polyesters.

Fig. 1 shows the change in the isomerization rate during the progress of the polycondensation reaction in case of the polyesterification of various glycols.

A discrepancy appears in the course of the curves but their character is identical. After an ascending section no further rise occurs in the percentage of the fumaric acid but it accepts a constant value. As it may be seen, these constant values show a considerable deviation from each other which is in conformity with the chemical composition of the glycol applied.

Before obtaining the constant values, i. e., before the curves attain the horizontal section, the graphs do not ascend steadily but pass a steep part.

Constant isomerizing values belonging to various glycols as well as molecular weights corresponding to these values are represented in Table 1.

Table 1

Data in connection with the cis—trans transformation of the polyesters prepared of maleic anhydride and different glycols

Disignation of glycols	Fumaric acid, %	maleic acid, % ¹	average molecular weight ²	average condensation degree ³	average molecular weight	average condensation degree
	with constant values					
1. Ethylene glycol	55,5	44,5	650	9,2	350	4,9
2. 1,2-propylene glycol	89,0	11,0	640	8,2		
3. 1,3-butylene glycol	57,0	43,0	1000	11,8	400	4,9
4. Diethylene glycol	31,3	68,7	1050	11,3	500	5,5

¹ The maleic acid used in the condensation was calculated at 100%. ² The values connected with the average weight and condensation degree, respectively, refer to cases where the quantity of fumaric acid attained the constant value. ³ The given values indicate the molecular weights and condensation degrees, respectively, referring to the begin of the steep section of the curve.

From Table 1 and Fig. 1 it can be stated that the isomerization attains its constant value after a very short time. With different glycols these constant values appear with almost identical (about 10) condensation degree.

From the results of Fig. 1 and Table 1 it becomes clear that a definite influence is exerted on the isomerization by the structure of the glycols applied at the polymerization. In our case these are, for example, the 1,2-propylene glycols, which provide polyesters with the densest structure and promote the isomerization to the highest degree. Among the investigated cases it was with diethylene glycol that the slightest cis — trans transformation occurred. This becomes evident by considering the high intramolecular mobility of the diethylene glycols where, as a consequence of this, for the formation of a modification, the stereo conditions are not so compelling as in the case of 1,2-propylene glycol or even with ethylene glycol polyesters.

Table 2 shows constant isomerization values obtained with mixed esters.

Table 2

Isomerization data obtained at the preparation of mixed maleate polyesters

Starting materials	Fumaric acid, %	maleic acid, %	average molecular weight ¹	average condensation degree ¹
	with constant values			
1. 1,3-butyleneglycol maleic anhydride phthalic anhydride . . .	70,0	30,0	375	3,9
2. Ethylene glycol maleic anhydride phthalic anhydride	83,0	17,0	225	2,7
3. Ethylene glycol maleic anhydride succinic acid	57,1	42,9	330	4,6
4. Ethylene glycol maleic anhydride sebacic anhydride	64,6	35,4	400	4,9

¹ The values of average molecular weights and condensation degrees, respectively, refer to the initial steep section of the curve.

Fig. 2 and 3 represent the isomerization experienced on mixed polyesters compared with the isomerization curve of the suitable polyesters with two components.

From Table 2 and the Fig. 2 and 3 it becomes evident that in case of mixed esters a more vigorous isomerization takes place than with the suitable polyesters with two components. It is remarkable that aromatic compounds furnished quickly an isome-

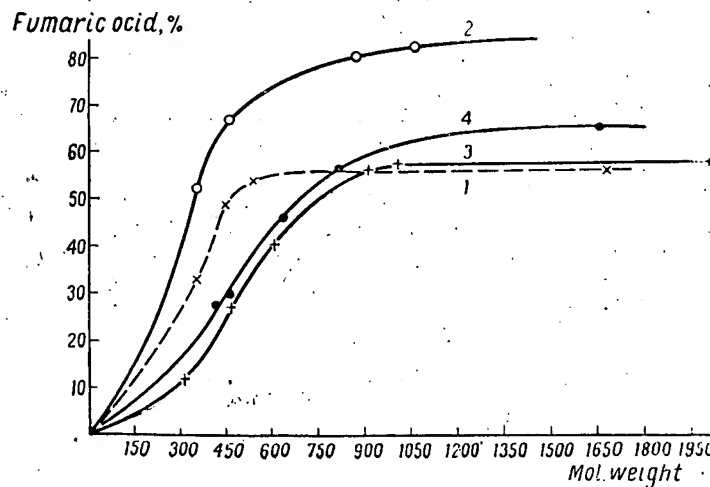


Fig. 2. Cis-trans isomerisation of polyesters ethylene glycol basis as a function of the molecular weight. Materials used by polycondensation:

1 — Ethylene glycol + maleic anh. 2 — Ethylene glycol + maleic anh. + phthalic anh.; 3 Ethylene glycol + maleic anh + succinic ac.; 4 — Ethylene glycol + maleic anh + sebacic ac.

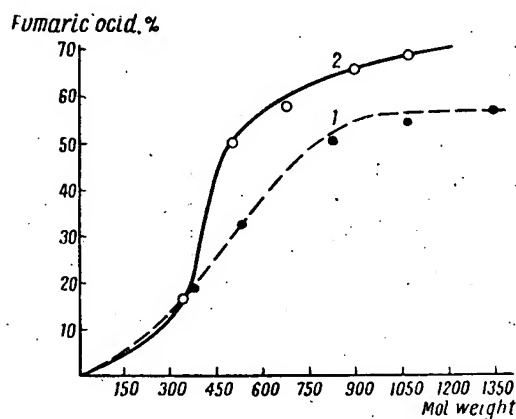


Fig. 3. Cis-trans isomerization of mixed polyesters on 1,3-butylene glycol basis as a function of the molecular weight of the polyesters. Materials used by polycondensation:

1 — 1,3-Butylene glycol + maleic anh.; 2 — Butylene glycol + maleic anh + phthalic anh.

rization. With polyesters containing phthalic acid the steep section of the isomerization curve had started about the average condensation degree of 3, while with aliphatic components an average condensation degree of about 5 was belonging to the initial steep section (see Table 2). With polyesters containing aromatic components also the final value of the polymerization was found to be essentially higher than with aliphatic components.

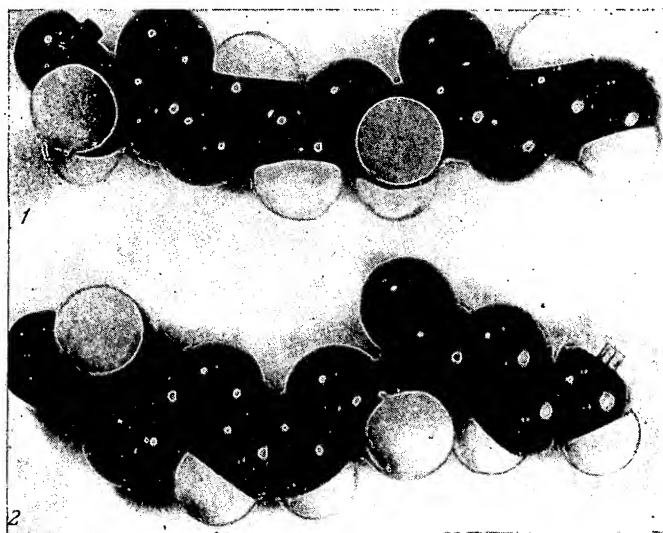


Fig. 4. The molecule model of the polyethylene fumaric (1) and maleic (2) esters.

The maximum isomerization value (51,1% of fumaric acid) observed with polyesters prepared from ethylene glycol, maleic anhydride, succinic acid as the starting material was found to be almost identical with the constant values of the isomerization-curve of ethylene-glycol — maleate (Fig. 2, curves 1 and 3). The initial section of the two curves before the constant part deviate only to such a degree as the isomerization with mixed esters occurs to be slower, the constant value, however, is obtained with a higher molecular weight. This could be expected since the succinic acid corresponds to the trans — modification.

The discussed cis — trans transformation and the change in the transformation degree, respectively, by the alteration of the starting material of the polyesters may primarily be attributed to stereochemical effects.

For the sake of descriptiveness, a comparison is given of the molecular chains of ethylene glycols fumarate and ethylene glycols maleate.

Fig. 4 shows a representation of the molecule model of two stereo — isomer polyesters. The fumarate chain is straight, while that of maleate is bent (Fig. 4). Consequently, the trans — modification must be more stable energetically. The intramolecular strain of the polyester molecules increases when the benzene ring is built into the orthoposition (isophthalic acid).

The isomerization has been represented as a function of the average molecular weight. With regard to the molecular weights the polycondensates are found to be inhomogeneous. Since the distribution of molecular weights in the investigated polyesters is unknown, it has not been possible to prove exactly which part of the cis — trans modification is belonging to the determined condensation degree.

The character of the initial section of the graph may presumably be due to the inhomogeneity in the molecular weights. Complementary investigations on this subject are in progress.

References

1. W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2560, 1929.
2. C. W. Bunn, Research., 14, 630, 1948.
3. H. Batzer, B. Mohr, Makromolek. Chem., 8, 217, 1952.
4. I. Vancsó-Szmercsányi, L. Maros, Magyar Kém. folyóirat, 65, 280, 1959.

Автореферат

Известно, что малеиновая кислота частично или полностью превращается в фумаровую кислоту или ее эфир при этерификации. Это явление имеет большое практическое значение, особенно для ненасыщенных полиэфиров, в связи с рядом свойств малеината, в частности его реакционной способностью при сополимеризации, так как он ведет себя отлично от фумарата. Влияние многочисленных факторов, связанных с этим явлением, еще не освещено. В докладе излагается исследование, в котором при применении гликолей различного строения (молекулярной структуры) была определена степень влияния гликолей на изомеризацию.

Метод исследования был следующий: малеиновый ангидрид конденсировали в расплаве с различными гликолями. В ходе поликонденсации отбирали пробы и определяли содержание

малеината и фумарата. Исследования проводились полярнографически после омыления на холоду.

В поликонденсации были применены следующие гликоли:

1) этиленгликоль, 2) 1,2-пропиленгликоль, 3) 1,3-бутиленгликоль, 4) диэтиленгликоль.

Установлено, что заметное влияние на изомеризацию оказывает структура гликолей и длительность поликонденсации, а также молекулярный вес полиэфиров, когда используются одинаковые гликоли. Когда степень изомеризации (количество фумаровой кислоты в процентах) была представлена, как функция молекулярного веса, были получены кривые, которые после первоначального подъема переходят в горизонтальные линии. Значения ординаты всегда постоянны при различном проценте фумаровой кислоты; угол наклона кривых меняется в зависимости от применяемых гликолей.

Сравнение числа связей в цепи в применяемых гликолях (длина цепи) и их стереомодификации с изомеризующим эффектом показывает, что в этом случае на полимеризацию влияют стереохимические факторы. Чем более «плотна» полиэфирная цепь, тем сильнее изомеризация. В настоящем случае «плотность» полиэфиров определялась составом и конфигурацией гликолей. Найдено, что наибольшая изомеризация происходит при использовании 1,2-пропиленгликоля, а наименьшая — с диэтиленгликолем.

Стереохимическое толкование было подтверждено также при применении соединений с фенильным ядром (фталевый ангидрид); были получены смешанные эфиры (например, бутиленгликоль — малеинатфталат). В соответствии с вашими исследованиями найдено, что со смешанными эфирами, содержащими орто-фталат, изомеризация малеината в фумарат проявляется во всех случаях больше, чем при получении чистых эфиров малеиновой кислоты.

Résumé

On sait que l'acide maléique se transforme partiellement et complètement en acide fumarique ou son ester par l'estérification. Ce phénomène a une grande portée pratique surtout pour les polyesters insaturés à l'occasion des propriétés de maléate, notamment sa réactivité pendant la copolymérisation car sa conduite est différente de celle de fumarate. L'influence de nombreux facteurs liés à ce phénomène n'a pas été encore éclaircie.

On expose dans le rapport une étude, dans laquelle par l'emploi des glycols de structure différente (structure moléculaire) a été déterminé le degré d'influence des glycols sur l'isomérisation.

La méthode d'étude a été la suivante: on condensait l'anhydride maléique dans la fusion avec divers glycols. Au cours de polycondensation on sélectionnait les échantillons et déterminait la teneur en maléate et en fumarate. Les recherches se réalisaient d'une façon polarographique après la saponification à froid.

Pour la polycondensation ont été appliqués les glycols suivants:

1) Ethylèneglycol; 2) 1,2-propylèneglycol; 3) 1,3-butylèneglycol; 4) Diéthylèneglycol.

On a établi que la structure des glycols et la durée de polycondensation aussi que le poids moléculaire des polyesters, quand on utilise les glycols identiques, exercent une influence considérable sur l'isomérisation. Dans le cas, où le degré d'isomérisation (quantité d'acide fumarique, %) a été présenté comme fonction du poids moléculaire on a obtenu les courbes qui après l'essor initial passent en ligne horizontales. Les valeurs de l'ordonnée à diverse concentration d'acide fumarique sont toujours constantes; l'angle d'inclinaison des courbes change suivant les glycols utilisés.

La comparaison du nombre de liaisons dans la chaîne des glycols utilisés (longueur de chaîne) et de leur stéréomodification avec l'effect isomérisant montre que dans ce cas la polymérisation est conditionnée par les facteurs stéréochimiques. L'isomérisation est d'autant plus forte que la chaîne polyestérée est plus «dense».

La figure ci-dessous montre que la plus grande isomérisation s'effectue dans le cas d'utilisation de 1,2 propylèneglycol et la moindre — avec le diéthylèneglycol.

L'explication stéréochimique a été également confirmée dans l'utilisation des composés portant radicaux de phényle (anhydride phtalique); les esters mixtes ont été obtenus (par exemple, butylèneglycol — maléate-phtalate). Conformément à nos études on a trouvé qu'avec les esters mixtes, contenant l'*o*-phtalate l'isomérisation de maléate en fumarate se fait sentir dans tous les cas davantage que pendant l'obtention des esters purs d'acide maléique. Ci-dessous on donne l'explication quantitative pour les graphiques obtenues.

25X1

Page Denied

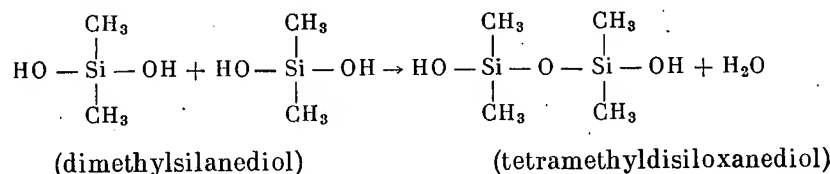
Next 7 Page(s) In Document Denied

KINETICS OF THE POLYCONDENSATION OF DIMETHYLSILANEDIOL

Z. Lasocki, S. Chrzczonowicz
(Poland)

Dimethylsilanediol is known to condense readily yielding a mixture of linear and cyclic dimethylpolysiloxanes. In fact dimethylsilanediol is extremely sensitive to traces of acids and bases and to heating, all these factors promoting its rapid polycondensation. No data concerning the rates of this reaction have been presented as yet, possibly because of the difficulty in handling the monomer and keeping it in a pure condition.

Andrianov [1] was first to undertake a coherent presentation of the reactions occurring in the process of formation of polysiloxanes from the so called «silicone monomers» i. e. organohalosilanes, organoalkoxysilanes etc. It is now commonly believed that silanols are formed by hydrolysis of the monomers and that they undergo in the next stage an intermolecular condensation which results in the formation of siloxane bonds: e. g. first step of polycondensation:



overall process:



A number of silanediols and among them dimethylsilanediol [2], were prepared in recent years and they were polymerized to polysiloxanes. This process is believed to be a simple stepwise polycondensation and it has been even quoted as a type of polycondensation occurring between identical groups (e. g. see Bur-

nett G. M., «Mechanism of Polymer Reactions» Intersc. Publ. Inc. New York, 1954, p. 451 «The Dimethylsilanediol Type». On the other hand Andrianov [3] put forward some evidence that in certain conditions an addition polymerization can as well be involved.

It is the purpose of the present communication to describe results of some preliminary measurements of the rates of the polycondensation reaction of dimethylsilanediol. Further experiments are in progress and no final conclusions concerning the overall rates and mechanisms can be reached at this stage.

The condensation of dimethylsilanediol (DS-ol) was carried out at 25° in dioxane with HCl as catalyst and in methanol in the presence of HCl, NaOH and KOH. In addition the rates of condensation of tetramethyldisiloxanediol (TS-ol) were investigated at 25° in dioxane in the presence of HCl.

The reaction was followed by using Grubbs technique of titration of silanol and water with the Karl Fischer reagent [4]. In separate experiments the composition of the product was determined by fractional distillation.

Results

The polycondensation in dioxane in the presence of HCl goes practically to completion. The reverse reaction i. e. hydrolysis of siloxane bonds does not occur in these conditions. Cyclic dimethylpolysiloxanes were used as a source of siloxane bonds to be hydrolyzed. These compounds were also found to be the principal products of the acid-catalyzed polycondensation of DS-ol in dioxane.

Two stages of the reaction, differing markedly in rate, were observed. The reaction gives good second order kinetics in SiOH up to 30–40% completion. The second order rate constant for this stage was evaluated from the slope of the straight line representing the relation between reciprocal concentration of SiOH vs. time (fig. 1) and from the initial rates of reaction at different initial concentrations of monomer and catalyst.

Small amounts of water must be present in the system at the beginning of the reaction, otherwise the condensation shows a slight induction period and neither the order nor the rate constant can be estimated with the desired accuracy. The effect of added water will be discussed further.

We believe that the first stage of the polycondensation corresponds to the reactions in which molecules of the monomeric silanediol take part. When they have been all used up (or nearly so) the reaction does no longer comply with a simple kinetic law and it goes on to completion at a much slower rate. The latter

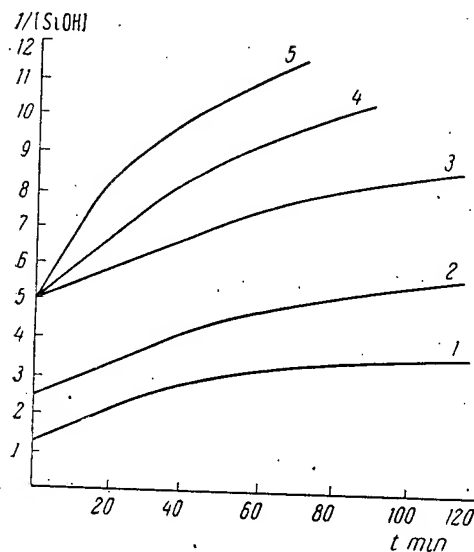


Fig. 1. Condensation of DS-ol in Dioxane. Catalyst HCl, temp. 25°. Concentration in moles/l (DS-ol: HCl: H₂O)

1 — 0,4 : 2,15 · 10⁻³ : 0,08; 2 — 0,2 : 2,15 · 10⁻³ : 0,08; 3 — 0,1 : 2,15 · 10⁻³ : 0,08;
4 — 0,1 : 4,30 · 10⁻³ : 0,08; 5 — 0,1 : 8,65 · 10⁻³ : 0,08

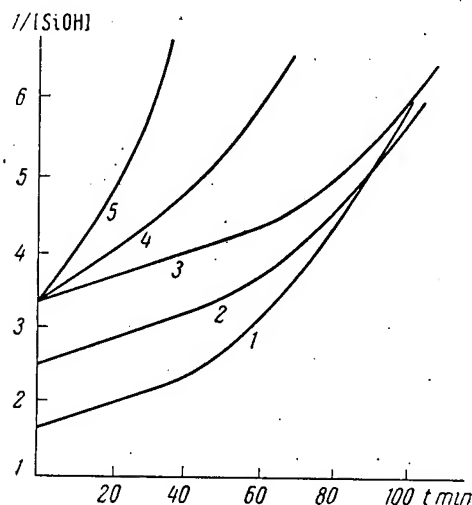


Fig. 2. Condensation of TS-ol in Dioxane. Catalyst HCl, temp. 25°. Concentration in moles/l (TS-ol: HCl: H₂O)

1 — 0,300 : 3 · 10⁻³ : 0,15; 2 — 0,200 : 3 · 10⁻³ : 0,15; 3 — 0,150 : 3 · 10⁻³ : 0,15;
4 — 0,150 : 6 · 10⁻³ : 0,15; 5 — 0,150 : 12 · 10⁻³ : 0,15

effect can be ascribed to a lower chemical activity of the OH groups belonging to siloxane molecules >Si-O-Si-OH as compared with the silane molecules H-O-Si-OH . Evidently the inductive effect of another OH group should be larger

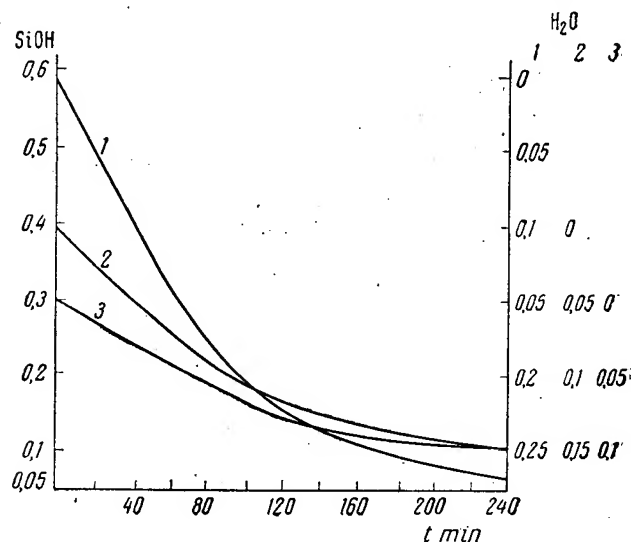


Fig. 3. Condensation of TS-ol in Dioxane. Catalyst HCl, temp. 25°. Concentration — see fig. 2, curves 1, 2, 3.

than that of a >Si-O- group making the underlined OH group in the monomer molecule more reactive.

Tetramethyldisiloxanediol was known before [5] to show a better stability towards condensing agents than does the monomeric diol. An attempt to determine the rates of the acid-catalyzed condensation of TS-ol in dioxane proved that relatively high concentrations of catalyst (10^{-2} moles HCl/l) must be added in order to make the rates measurable. The reaction showed in these conditions a pronounced induction period that could be suppressed only by introducing at least 0.15 moles/l water into the system before starting the reaction. Second order kinetics in silanol were found at the initial stage (fig. 2) and the rate constant was calculated from initial rates.

Table

Rates of Polycondensation of Dimethylsilanediol (DS-ol) and Tetramethyldisiloxanediol (TS-ol)
temp = $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$

Monomer	Solvent	Catalyst	Specific rate constant $\frac{k}{\text{catal.}}$				Range of concentrations investigated, moles/l	
			Calculated from	Units	Value	Extent of reaction, %	Monomer	Catalyst
DS-ol	Dioxane ¹	HCl	$k = \frac{\text{SiOH}_{t_2}^{-1} - \text{SiOH}_{t_1}^{-1}}{t_2 - t_1}$	$\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}}$	19	25—40	0,05—0,6	$0,8 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4}$
TS-ol	Dioxane ²	HCl	»	»	0,58	20—30	0,05—0,3	$0,3 \cdot 10^{-2} - 12 \cdot 10^{-2}$
DS-ol	Methanol	HCl	$k = \frac{-V}{A-B}$	$\frac{l^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}$	22	30—40 ⁴	0,07—0,6	$4 \cdot 10^{-4} - 40 \cdot 10^{-4}$
DS-ol	Methanol	NaON	$k = \frac{\log \text{SiOH}}{t}$	$\frac{1}{\text{min}}$	11,0	20—30 ⁴	0,07—0,4	$1 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}$
DS-ol	Methanol	KOH	»	»	10,8	20—30	0,07—0,2	$1 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}$

¹ 0,08 moles/l H₂O added.² 0,15 moles/l H₂O added.³ $V = - \frac{d \text{SiOH}}{dt}$; $AB = [\text{SiOCH}_3] \cdot \text{H}_2\text{O} - K [\text{SiOSi}]$. $K = 0,056$ ⁴ 100% = $[\text{SiOH}]$ reacted at equilibrium.

The condensation does not however proceed at the calculated rates further than about 20% completion. In later stages the rates are larger than calculated and this effect is the more pronounced, the larger was the initial concentration of the siloxanediol. Since this result is equivalent to stating that there is a more considerable increase in rate in the presence of higher water concentrations, we conclude that the failure of the condensation of TS-ol in dioxane to comply wholly with a second order mechanism is due to the effect of water formed on the catalytic activity of the mineral acid. From concentration of SiOH vs. time curves presented in fig. 3. it is seen that for the same concentration of SiOH the slopes are the larger, the larger was the initial concentration of SiOH. Concentrations of formed water are shown on the right-hand ordinate axis by way of illustration of the above effect.

The effect of water formed is not so much disturbing at low concentrations of acid e. g. those that have been used to catalyze the condensation of DS-ol (see table). It is probable that the catalytic activity of HCl in the polycondensation reactions of silanediols in dioxane is dependent on the hydrogen ion concentration or some other acidity function which changes with changing water concentration in dioxane (see: Braude E. A., Stern E. S., J. Chem. Soc. 1976, 1948, and also: Paul M. A., Long F. A., Chem. Reviews, 57, footnote to page 29, 1957). This change would be more strongly marked at higher acid concentrations.

The polycondensation of TS-ol goes to completion and the principal products are the cyclic tetramer and hexamer. No cycles containing an odd number of silicon atoms have been found.

The rates of both DS-ol and TS-ol condensations were found to be first order in catalyst (fig. 1 and 2).

In methanol the condensation of DS-ol reaches an equilibrium. The same equilibrium position is attained when a polysiloxane e. g. octamethylcyclotetrasiloxane is hydrolyzed with water in the presence of acids and bases. The nature of the equilibrium is the same as that found by Grubb [4] to be reached in a one-step condensation of a monosilanol in alcoholic solvents and it was investigated by making a similar series of experiments.

$$K_1 = \frac{[\text{SiOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SiOH}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{SiOH}][\text{SiOCH}_3]}{[\text{SiOSi}]}$$

$$K = K_1 K_2 = \frac{[\text{SiOCH}_3]^2 [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SiOSi}]}$$

This equilibrium, however, is not attained in a straightforward way as it is in the case of monosilanol condensation and the reaction follows at first different routes in the presence of acid and basic catalysts.

The initial rates of the acid-catalyzed process are proportion-

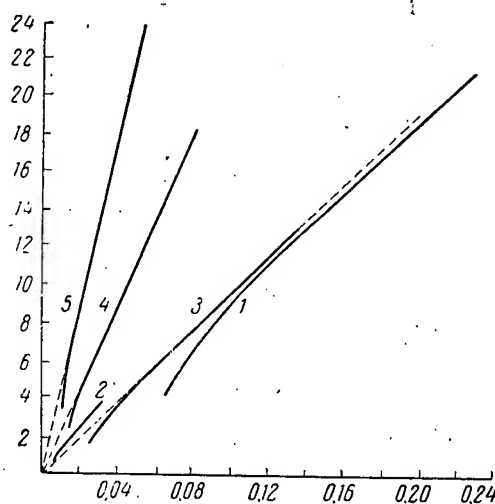


Fig. 4. Condensation of DS-ol in Methanol. Catalyst HCl, temp. 25°
 $-\frac{d[\text{SiOH}]}{dt} = f([\text{SiOCH}_3]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] - K[\text{SiOSi}])$; $K_L = 0,056$
 Concentration in moles/l (DS-ol : HCl) 1 — 0,3000 : $4,95 \cdot 10^{-4}$; 2 — 0,152 : $4,95 \cdot 10^{-4}$;
 3 — 0,215 : $4,95 \cdot 10^{-4}$; 4 — 0,215 : $9,90 \cdot 10^{-4}$; 5 — 0,215 : $19,70 \cdot 10^{-4}$

nal to the product $[\text{SiOCH}_3]^2[\text{H}_2\text{O}]$ [Catalyst]. Consequently the reaction complies with a kinetic law of a similar form to that proposed by Grubb [4] for the monosilanol condensation, i. e.

$$-\frac{d[\text{SiOH}]}{dt} = k([\text{SiOCH}_3]^2[\text{H}_2\text{O}] - K[\text{SiOSi}])$$

The agreement with the above equation holds, however, only to about 30% SiOH reacted i. e. to a little less than half way to equilibrium (fig. 4). At later stages the reaction slows down markedly which can be due to the lower reactivity of hydroxyls belonging to siloxane molecules as in the case of condensation in dioxane.

Unlike the monosilanol condensation [4] the polycondensation of DS-ol in the presence of bases gives initially first order kinetics (fig. 5.). We believe that the ultimate reason for this result can be

sought in the relatively high acidity of dimethylsilanediol. In separate experiments various amounts of NaOH or KOH were added to solutions of DS-ol in methanol and the solution was immediately titrated with the Karl Fischer reagent. Only the amount of water equivalent to the silanol present could be

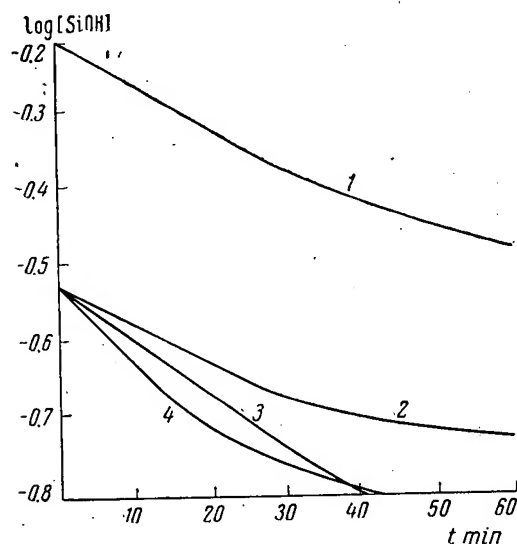
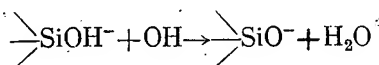


Fig. 5. Condensation of DS-ol in Methanol. Catalyst NaOH or KOH, temp. 25°

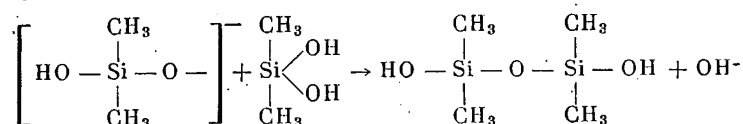
Concentration in moles/l (DS-ol : NaOH or KOH) 1 — 0,300 : $1 \cdot 10^{-3}$; 2 — 0,148 : $1 \cdot 10^{-3}$; 3 — 0,148 : $1 \cdot 10^{-3}$ + $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 0,150; 4 — 0,148 : $2 \cdot 10^{-3}$ [KOH].

determined by titration. Since both >SiOH and NaOH react with the Fischer reagent, this can only mean that the protolysis of >SiOH



was complete at the time of titration, i. e. as soon as the base has been added.

Assuming that the condensation proceeds at first by an attack of the silanolate anion on a silanol molecule:



and putting the concentration of anion equal to that of added base, the initial rate should be proportional to the concentration of silanol and catalyst which was found to be the case.

At later stages the course of the reaction is complicated by the participation of other reactions, such as:

1) Methanolysis of silanol leads to formation of methoxysilanes and siloxanes. These can also react with the silanolate ion yielding siloxane linkages and OCH_3^- . Their reactivity towards silanolate ion is, however, less than that of dimethylsilanediol which could have been shown by adding dimethyldimethoxysilane to the system before starting the reaction and then measuring the initial rate (fig. 5). The effect of added methoxysilane on the rate of reaction was much less than proportional and increased only as the reaction proceeded.

2) Siloxanediols are weaker acids than are silanediols (as discussed previously). Their protolysis leads probably to an equilibrium and that would obviously change the order of reaction.

3) The reverse reaction — hydrolysis of siloxane linkages — sets in and can be no longer neglected.

The final equilibrium position is the same as in the acid-catalyzed reaction. NaOH and KOH were found to be equally active catalysts (fig. 5).

In the table the specific rate constants calculated for the early stages of all the above polycondensations are listed.

Finally we should point out to the fact that the initial rates of the DS-ol condensation in methanol are about the same in the presence of acidic and basic catalysts at the concentrations studied, whereas Grubb [4] reported in the case of trimethylsilanol condensation in methanol rates about 500 times larger for the acid-catalyzed reaction than for the base-catalyzed. Our result seems to be a good explanation of the exceptional instability of dimethylsilanediol towards slight deviations from strictly neutral conditions e. g. the condensing effect of laboratory glass. Trialkylsilanols are known to be much more stable in this respect. The reason for this effect can be found probably in the higher acidity of silanediols as compared with triorgano-substituted silanols, which is easy to explain on electronic structural grounds.

References

1. K. A. Andrianov, *Zurn. Obszcz. Chim.*, 16, 633, 1946.
2. J. F. Hyde, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2166, 1953; S. W. Kantor, *Chem. Soc.*, 75, 2712, 1953; T. Tagiquah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2359, 1959.
3. K. A. Andrianov, N. N. Cokolov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 82, 909, 1952, K. A. Andrianov, *Usp. Chimii*, 24, 430, 1955.

4. W. T. Grubb, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3408, 1954; See also: H. Gilman, L. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2376, 1951.
5. G. R. Lucas, R. W. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5225, 1952; J. F. Hyde, loc. cit.

Автореферат

Известно, что диметилсиландиол легко конденсируется с образованием смеси линейных и циклических полисилоксанов. Из-за технического значения полисилоксанов химические процессы, ведущие к их образованию, вызывают большой интерес. Большинство фундаментальных исследований по механизму названных процессов принадлежат школе Андрианова. Реакции полимеризации с образованием высокомолекулярных силиконов были подробно изучены и определены их механизм и кинетика. Однако нет данных относительно скорости поликонденсации диметилсиландиола, возможно вследствие определенных трудностей в получении этого мономера и сохранении его в чистом виде.

В настоящем докладе описаны результаты измерения скорости поликонденсации диметилсиландиола в диоксане и метаноле. Были использованы кислые и основные катализаторы. Была применена техника периодического определения силанола и воды по Граббу с титрованием по Фишеру.

В обоих растворителях можно было наблюдать две ступени реакции, заметно отличающиеся по скорости. Первая, быстро протекающая ступень преимущественно соответствует реакции, в которой принимают участие молекулы мономера силандиола. После того, как примерно половина первоначально присутствующих групп силанола прореагирует, конденсация идет со значительно меньшей скоростью. Это приписывается более низкой химической активности групп OH в полисилоксановых молекулах. На самом деле, тетраметилдисилоксандиол той же молярной концентрации, как и мономер, в присутствии такого же количества катализатора конденсируется с гораздо меньшей скоростью.

Поликонденсация в диоксане практически полностью завершается. В метаноле она приводит к равновесию. Обратная реакция — гидролиз силоксановых связей не идет в диоксане, тогда как в метаноле она дает те же равновесные концентрации, как и в предыдущей реакции.

Скорость первой ступени поликонденсации в диоксане следует примерно по второму порядку (по силанолу). Некоторые отклонения могут быть приписаны влиянию изменения в

среде из-за каталитической активности кислоты. Это влияние нарушает кинетически простой ход реакции и еще резче заметно на второй, более медленной, ступени конденсации. Скорости поликонденсации тетраметилдисилоксандиола имеют определенный индукционный период. Активность катализатора постепенно увеличивается с увеличением содержания воды в системе. Поэтому в данном случае нет простой кинетической картины.

Продукты поликонденсации были изучены в отдельных опытах. Найдено, что основными продуктами были вещества, содержащие 8-, 10- и 12-членные силоксановые кольца. Небольшое количество линейных соединений также присутствовало. В продуктах конденсации димерного диола были найдены только кольца с четным числом членов.

В метаноле в присутствии кислых катализаторов начальная скорость была больше, чем в диоксане. Найдено, что равновесие аналогично по своей природе равновесию, достигнутому Граббом при конденсации моносиланола в спирте. Скорости первой ступени также указывают на ход реакции, аналогичный для случая моносиланолов, т. е. на решающее значение метанола и метоксисиланов в происходящих реакциях. Конденсация метоксисилановой группы с силаноловой группой является стадией, определяющей скорость. Поэтому кинетика поликонденсации соответствует третьему порядку, что характерно для большинства изученных концентраций.

Установлено, что щелочи являются более активными катализаторами поликонденсации диметилсиландиола в метаноле. Положение равновесия примерно одинаковое, как при применении в качестве катализаторов кислот, так и оснований. Однако механизм реакции в присутствии щелочи другой. Механизм для силанола подчиняется первому порядку в большом диапазоне концентраций.

Детали эксперимента, численные данные (константы скорости и равновесия) и предложенные механизмы представлены в докладе.

Résumé

On sait que le diméthylsilanediol est facilement condensé en formant un mélange des polysiloxanes linéaires et cycliques.

A cause de l'importance technique des polysiloxanes les procédés chimiques, qui assurent leur formation, suscitent un grand

intérêt. La plupart des recherches fondamentales sur le mécanisme de ces procédés appartiennent à l'école Andrianov. Les réactions de polymérisation, suivies par la formation des silicones à haut poids moléculaire, ont été étudiées en détail; on a déterminé leurs mécanisme et cinétique. Cependant il n'y a pas de données concernant la vitesse de polycondensation du diméthylsilanediol ce qui peut-être dû à certaines difficultés dans le domaine de l'obtention du monomère et de sa conservation en état pur.

Dans le rapport présent les résultats de la mesure de la vitesse de polycondensation pour le cas du diméthylsilanediol dans le dioxane et méthanol. Des catalyseurs acides et basiques ont été employés. La technique de la détermination périodique du silanol et de l'eau selon Grabb avec le titrage Fischer a été appliquée.

Dans les deux solvants on pouvait observer deux stades de réaction nettement distingués par leur vitesse. Le premier ayant une grande vitesse correspond principalement à la réaction, où prennent part les molécules du monomère de silanediol. Après l'achèvement de la réaction à peu près d'une moitié des groupes initialement présents de silanol, la vitesse de condensation est plus faible. Ce fait est attribué à une faible réactivité chimique des groupes OH dans les molécules de polysiloxane. En effet le tétraméthylidisiloxanediol de la même concentration molaire comme le monomère en présence de la même quantité de catalyseur est condensé à une vitesse sensiblement plus faible.

La polycondensation dans le dioxane pratiquement est complètement achevée. La réaction inverse — hydrolyse des liaisons siloxaniques ne s'effectue pas dans le dioxane tandis que dans le méthanol elle donne les mêmes concentrations équivalentes que dans la réaction précédente.

La vitesse du premier stade de polycondensation dans le dioxane a approximativement le deuxième ordre (pour le silanol). Quelques déflexions peuvent être attribuées à l'influence du changement dans le milieu à cause de l'activité catalytique d'acide. Cette influence viole cinétiquement le déroulement simple de la réaction et elle est encore plus sensible au deuxième stade de condensation qui est plus lente. Les vitesses de polycondensation du tétraméthylidisiloxanediol ont une certaine période inductrice. L'activité du catalyseur augmente progressivement avec l'augmentation de teneur en eau du système. C'est pourquoi en ce cas il n'y a pas de simple tableau cinétique.

Des produits de polycondensation ont été étudiés au cours des essais particuliers. On a trouvé que les produits principaux étaient présentés par des substances qui comportent les cycles de siloxane à 8, 10 et 12 membres. Il y avait également une petite quantité de composés linéaires. On n'a trouvé parmi des poly-

condensats de diol dimère que les cycles avec un nombre pair des membres.

Dans le méthanol en présence des catalyseurs acides une vitesse initiale était plus grande que dans le dioxane. On a établi que l'équilibre est analogue par sa nature à l'équilibre, obtenu par Grabb au cours de la polycondensation de monosilanol dans l'alcool. Les vitesses du premier stade indiquent aussi au déroulement de la réaction qui est analogue pour le cas des monosilanol, c'est-à-dire à une importance décisive du méthanol et des méthoxysilanes dans les réactions qui ont lieu. La condensation du groupe de méthoxysilane avec le groupe de silanol est le stade, déterminant la vitesse. Aussi, la cinétique de polycondensation correspondelle au troisième ordre, ce qui est typique pour la plupart des concentrations étudiées.

On a fixé que les alcalis sont plus actifs comme catalyseurs de la polycondensation du diméthylsilandiol dans le méthanol. L'état de l'équilibre est approximativement identique dans le cas de l'emploi en qualité de catalyseurs des acides, aussi que dans le cas des bases. Cependant le mécanisme de la réaction en présence d'un alcali est l'autre. Le mécanisme pour le silanol se soumet au premier ordre en large diapason des concentrations.

Les détails de l'expérience, les données numériques (constantes de vitesse et constantes d'équilibre) et les mécanismes proposés sont présentés dans l'article principal.

25X1

Page Denied

Next 9 Page(s) In Document Denied

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАПОЛЯЦИОННОГО МЕТОДА
РАСЧЕТА ДАННЫХ ПО СВЕТОРАССЕЯНИЮ
ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО НАБЛЮДЕНИЯ
ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ЧАСТИЦАХ**

П. Кратохвил, П. Мунк, Б. Седлачек

(Чехословакия)

Процесс роста молекулярного веса частиц при полимеризации определяется механизмом реакции полимеризации. Для определения характера этого процесса особенно пригодны методы, дающие возможность непрерывного наблюдения за молекулярным весом без внешнего вмешательства в систему. Метод рассеяния света мы выбрали потому, что при нем не требуется калибровки, а само измерение отличается простотой и скоростью.

Молекулярный вес малых частиц ($< \lambda/10$) можно определить исходя из интенсивности рассеянного света при постоянном угле наблюдения (обычно 90°); у больших частиц необходимо ввести поправку на диссимметрию, а в случае необходимости — провести измерение при различных углах и затем экстраполяцией найти интенсивность рассеянного света для нулевого угла. Авторы предыдущих работ [1, 2], в которых проводилось непрерывное наблюдение за интенсивностью рассеянного света, измеряли интенсивность только при 90° (R_{90}), поэтому их результаты были справедливы только для области малых молекулярных весов.

Для наблюдения за процессом полимеризации для относительно высоких молекулярных весов мы разработали метод непрерывного измерения угловой зависимости интенсивности рассеянного света (R_θ). В процессе полимеризации измеряли величину R_θ в выбранных углах θ и для каждого измерения регистрировали время. В то время как для определения молекулярного веса необходимо знать угловую зависимость интенсивности рассеянного света в некоторый определенный момент, отдельные измерения при различных углах были проведены в разные моменты времени. Поэтому величину R_θ надо интерполировать для выбранного момента времени.

Для экстраполяции R_0 к нулевому углу обычно строят кривую зависимости Kc/R_0 от $\sin^2 \theta$, где K — оптическая константа измеряемой системы, c — общая концентрация мономера и полимера, θ — угол наблюдения. Для интерполяции можно было бы построить кривую зависимости Kc/R_0 от времени t для каждого угла, интерполировать для выбранного момента времени и полученные точки использовать для получения искомой зависимости Kc/R_0 от $\sin^2(\theta/2)$. Однако намного выгоднее построить все эти кривые на одном графике. Это можно сделать, если построить кривые зависимости Kc/R_0 от суммы $\sin^2(\theta/2) + kt$, где k определенным образом выбранная константа. Используя экспериментальные данные, построим кривые зависимости величин Kc/R_0 от времени для отдельных углов. На этих кривых интерполяцией находим точки, соответствующие выбранным моментам времени, и на их основе строим искомую кривую Kc/R_0 от $\sin^2(\theta/2)$. Экстраполяцией к нулевому углу находим обратные величины молекулярных весов; кривая, проходящая через экстраполированные точки, дает зависимость обратной величины молекулярного веса от времени. При помощи описанного способа графической обработки данных получаем сетку двух систем кривых, которая позволяет рассчитывать найденные экспериментальные данные, а в случае систематической погрешности помогает ее обнаружить [4].

Тангенс угла наклона k начального участка кривой зависимости Kc/R_0 от $\sin^2(\theta/2)$ является функцией радиуса инерции частицы ρ , который дает еще одну важную характеристику образующихся частиц. Описанный метод можно использовать непосредственно в тех случаях, когда величина Kc/R_0 не зависит от концентрации, т. е. когда константа B взаимодействия равна нулю. В противном случае необходимо провести несколько независимых опытов, а на их основании найти зависимость константы B от молекулярного веса и ввести соответствующую поправку.

Для проверки предложенного метода мы выбрали систему полимеризующегося альбумина сыворотки человеческой крови, денатурированного нагреванием в лимоннокислом буферном растворе при pH 4, 8 и температуре $54,5^\circ$. В этой системе молекулярный вес изменяется в весьма широком интервале и, как показали независимые опыты, константа взаимодействия $B = 0$.

На рис. 1 изображена часть интерполяционной системы кривых в координатах Kc/R_0 и $\sin^2(\theta/2) + k^2t$ для интервала от 55 до 110 мин. Ввиду того, что величина Kc/R_0 изменялась в большом интервале, необходимо было использовать две системы с разным масштабом для различных стадий реакции. Из систем интерполяции были рассчитаны для определенных

моментов времени величины молекулярного веса M_w и радиуса инерции ρ . В логарифмических координатах на рис. 2 изображена зависимость молекулярного веса от радиуса инерции частиц, а на рис. 3 в тех же координатах показана зависимость молекулярного веса от продолжительности реакции. Из этих

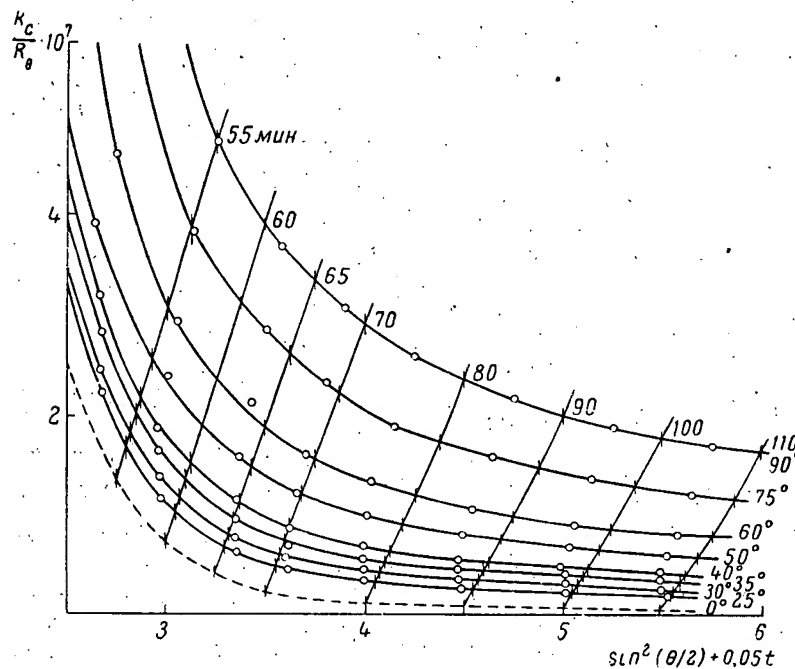


Рис. 1. Интерполяционная система кривых для непрерывного наблюдения за полимеризацией денатурированного альбумина сыворотки в интервале от 55 до 110 мин.

кривых видно, что молекулярный вес увеличивается в степени 2,5 от радиуса инерции ρ и в степени 6,0 от времени. Для проверки предложенного нами метода в тех же условиях был проведен опыт, при котором в определенные моменты отбирались пробы. Молекулярные веса и радиусы инерции ρ этих проб определялись обычной методикой по Зимму [4]. Результаты обоих опытов находятся в хорошем соответствии.

Показатель степени b в уравнении $M_w = C_{(\text{const})} \cdot \rho^b$ позволяет определить тип высокомолекулярных частиц. Так, например, для плотных шарообразных и эллиптических частиц $b = 3$, для статистических клубков и тонких дисков $b = 2$, а для тонких палочек $b = 1$. Для моделей переходных типов

также можно найти величину b . Так, мы считаем, что $b = 2,5$ для нашей системы соответствует высокомолекулярным частицам, представляющим собой плотно переплетенные клубки с распределением сегментов более упорядоченным, чем статистическое распределение. Мы пришли к выводу, что этот метод приблизительного определения типа частиц лучше, чем анализ угловой зависимости интенсивности рассеянного света, на результаты которого влияет полидисперсность.

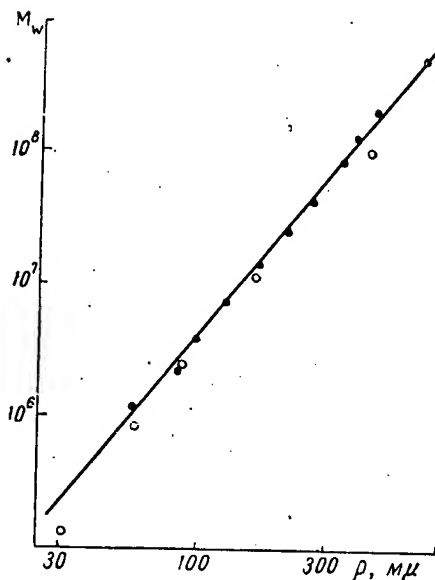


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от радиуса инерции

● — интерполяционные величины, полученные из опыта с непрерывным измерением;
○ — данные, полученные из сравнительного опыта.

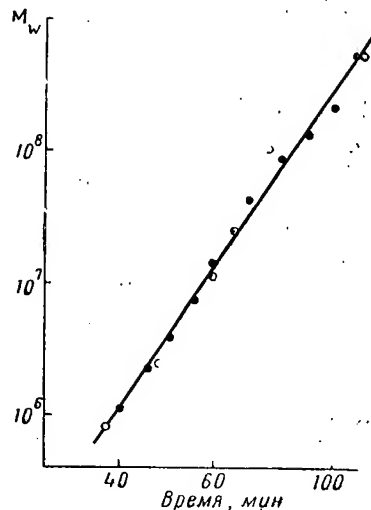


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса от продолжительности реакции

Обозначения экспериментальных точек те же, что и на рис. 2.

Увеличение молекулярного веса, пропорциональное времени реакции в шестой степени, указывает, что в описанном случае механизм роста частиц сильно отличается от представления о соединении частиц с двумя центрами полимеризации, которое приводит к линейному росту молекулярного веса в зависимости от времени [1]. Механизм реакции роста является объектом дальнейшего изучения.

Предложенный интерполяционный метод можно расширить на многие физико-химические измерения, основанные на наблюдении за любой зависимостью между двумя независимыми

переменными. Расширение касается не только зависимости от времени, но и иных зависимостей, как, например, зависимости от концентрации и градиента скорости при методах структурной вязкости и двойного лучепреломления в потоке [3].

Л и т е р а т у р а

1. G. Oster, J. Colloid. Sci., 2, 291, 1947.
2. M. Bier, F. F. Nord, Proc. Nat. Acad. Sci., 35, 17, 1949.
3. P. Kratochvil, P. Munk, Coll. Czech. Chem. Commun.
(в печати.)
4. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1099, 1948.

25X1

Page Denied

Next 35 Page(s) In Document Denied

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИ- α -ХЛОРМЕТИЛАКРИЛАТА С АМИНАМИ

*Г. Н. Еудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова,
И. С. Мазель*
(СССР)

С целью систематического изучения характера реакций в цепях полимеров исследовался процесс аминирования поли- α -хлорметилакрилата. Полимер был подвергнут взаимодействию с первичными, вторичными и третичными аминами в различных растворителях при 85°. При действии амина на поли- α -хлорметилакрилат происходит дегидрохлорирование полимера, достигающее 85—97%-ной степени превращения.

Частичное аминирование полимера происходит только при реакции с первичными аминами, в результате чего полимеры содержат до 15 аминных остатков на 100 остатков мономера. С третичными аминами в небольшой степени образуются четвертичные аммонийные соли.

Наряду с реакцией дегидрохлорирования при действии аминов на поли- α -хлорметилакрилат происходит аммонолиз эфирной группы. Аммонолиз под действием первичных аминов происходит количественно; при действии вторичных аминов — в меньшей степени (50—60%-ное превращение). Происходящие в цепях полимера превращения носят интрамолекулярный характер.

Вопреки ожиданиям, продукт реакции, подвергнутый процессу дегидрохлорирования, содержит изолированные двойные связи в количестве, соответствующем только 5—10% от числа двойных связей, которые должны образоваться в соответствии с количеством выделившегося хлористого водорода.

В процессе дегидрохлорирования в цепях полимера происходит циклизация, аналогичная образованию циклических соединений из низкомолекулярных диенофилов.

Изучено влияние природы растворителей на скорость процесса дегидрохлорирования. Установлено очень сильное каталитическое влияние гидроксильной группы. На примере некоторых аминов показано влияние пространственного фактора.

Summary

With the purpose of a systematic study of the nature of reactions in polymer chains an investigation was made of the amination of polymethylacrylate. The polymer was reacted with primary, secondary and tertiary amines in various solvents at 85°. On interaction of an amine with polychloromethylacrylate dehydrochlorination of the polymer takes place, attaining a degree of conversion of 85—97%.

Partial amination of the polymer occurs only with primary amines. The resulting product contains up to 15 amine residues per 100 monomer repeating units. With tertiary amines quaternary ammonium salts are formed to some extent.

Besides dehydrochlorination during interaction of amines with polychloromethylacrylate ammonolysis of the ester group takes place. Ammonolysis by primary amines proceeds quantitatively, by secondary amines it takes place to a less extent (50—60% conversion). The reactions occurring in the polymer chains are of an intramolecular nature.

Unexpectedly the products of the dehydrochlorination reaction contain isolated double bonds, amounting to only 5—10% of the number of double bonds that should have been formed in conformity with the quantity of evolved hydrogen chloride.

During the dehydrochlorination reaction cyclization takes place in the polymer chains, similar to the formation of cyclic compounds from low molecular weight dienophiles.

A study has been made of the effect of the solvent on the rate of the dehydrochlorination reaction. The hydroxyl group has been found to exert a very strong catalytic action. The influence of steric factors has been illustrated with a number of amines.

Résumé

Dans le but d'étude systématique de caractère des réactions dans les chaînes polymériques on étudiait le processus d'amination de polyméthylacrylate chloré en- α . Le polymère a été soumis à l'interaction avec les amines primaires, secondaires et tertiaires dans divers solvants à température 85°. Sous l'action d'amine sur le polyméthylacrylate chloré en- α a lieu la déhydrochloruration de polymère, atteignant 85—97% de transformation.

Une amination partielle de polymère ne s'exécute que dans la réaction avec les amines primaires, à la suite de quoi les poly-

mères contiennent à 15 restes d'amine par 100 unités de monomère. Avec les amines tertiaires se forment en petite mesure les sels de bases d'ammonium quaternaires.

A côté de réaction de déhydrochloration sous l'action des amines sur polyméthylacrylate chloré en- α se produit l'ammonolyse du groupe d'ester. L'ammonolyse sous l'action des amines primaires se produit quantitativement; sous l'action des amines secondaires elle se produit en moindre degré (50—60% de transformation). Les transformations dans le polymère portent le caractère intramoléculaire.

Contre toute attente le produit de réaction soumis au processus de déhydrochloration a de doubles liaisons isolées, dont la quantité correspond seulement à 5—10% de nombre de doubles liaisons qui doivent se former conformément à la quantité de l'hydrogène chloreux dégagé.

Au cours du processus de déhydrochloration dans les chaînes de polymère s'effectue la cyclisation, analogue à la formation des composés cycliques à partir des phylodiènes à bas poids moléculaire.

Une influence de la nature des solvants sur la vitesse du processus de déhydrochloration a été étudiée. On a constaté une très forte influence catalytique de groupe hydroxyle.

En employant à titre d'exemple certaines amines on a montré l'influence du facteur stérique.

CHLORINATION OF PHENOLALDEHYDE RESINS

T. I. Rabek, J. Kosmider

(Poland)

The modification of resins by means of secondary reactions constituted — especially within last few years — the subject of many interesting investigations. It is to be noted here, however a characteristic restriction of interest exclusively to polymerization resins. In the world literature an opinion is accepted that phenol resins — like the other condensation resins — are not suitable for carrying on secondary reactions because of their low chemical stability.

The aim of the present investigation was to prove the possibility of modification of phenol aldehyde resins by chlorination, the chemical resistance of which depends in deciding manner on composition of the raw materials and condensation conditions. Particularly interesting seemed to be the possibility of introducing the mobile, aliphatic chlorine to cresol formaldehyde resins giving thus rise, among others, to the formation of ion exchange resins by exchanging the chlorine for adequate functional groups.

The experiments were carried out in two ways: 1) by chlorination of thermoplastic resins of type of soluble and melting novolacs, 2) by chlorination of resins in the «C» state — resites.

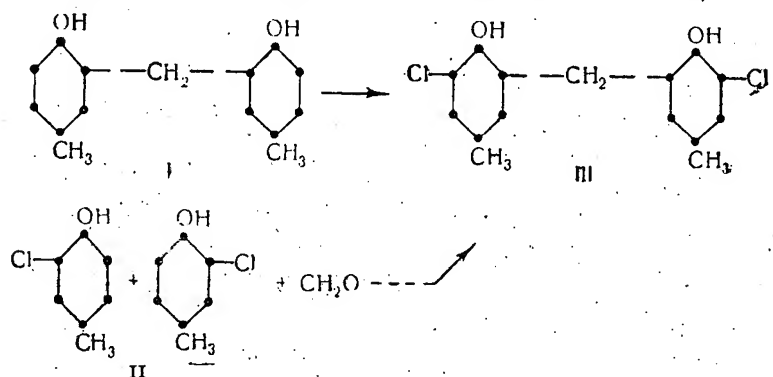
Chlorination was carried out using sulfuryl chloride in the presence of radical catalysts (benzoyl peroxide and azo-bis(izobutyronitrile)). As solvents were used those effecting the swelling of resites like benzene, dioxane, and chloroform. Reactions were carried out at boiling temperatures of solvents, using 0,01 mole of catalyst per 1 mole of resin (calculated for 1 mer — 1 phenol ring).

The aliphatic chlorine content was determined by means of 2 N alcoholic potassium hydroxide, or by fusing with aniline.

The total chlorine was determined by combustion in the oxygen according to Bobranski's method [1].

It has been found that notwithstanding the amount of sulfuryl chloride used and the choice of chlorination parameters besides introducing the mobile chlorine in to the methyl groups the substitution occurs of aromatic rings. The obtained novolacs do not exhibit hardening (cure) ability with hexamethylenetetramine what points on blocked *o*- and *p*-active positions in rings. The results obtained are in agreement with expectations. Kharasch [2] has found that by chlorination with radical sulfuryl chloride of compounds with active rings e. g. fluorene or β -methylnaphthalene some additional substitution occurs in rings.

To confirm facilitated chlorination in the active centres of phenol rings, the chlorination was carried out of the model compound 2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethane (I). As a



result of chlorination, without catalyst the substitution product was obtained in the position 3,3' (III), identical with condensation of 2-chloro-4-methyl-phenol obtained by Kämmerer [3]. The reaction proceeds easily with a significant thermal effect and 100% yield.

As a result of chlorination of phenol novolacs the product was obtained containing 20,4 % Cl (0,78 Cl per mer), 2,7% (0,1 Cl per mer) of which constitutes aliphatic chlorine.

There was introduced to cresol novolacs, condensed from the technical 40% *m*-cresol, 33,4% of chlorine corresponding to 1,7 Cl atom per mer, 16,2% (0,82 Cl per mer) of which constitutes aliphatic chlorine.

The above results were obtained using for chlorination 2 moles of sulfuryl chloride per mole of novolac (calculated for 1 mer that is for 2 phenol rings). Increase of sulfuryl chloride amount in chlorination does not rise the amount of chlorine introduced. The excess of sulfuryl chloride remains unreacted. However,

when the amount of sulfuryl chloride is lowered down to the molar ratio 1 : 1, during chlorination of cresol novolac considerable lowering of mobile chlorine content in the product is caused. The ratio (total chlorine) to (mobile chlorine), which amounts about 2 : 1 for 2 moles of sulfuryl chloride per 1 mol of novolac, increases to about 3 : 1 for 1 mole of sulfuryl chloride per 1 mole of novolac. This proves that in spite of the presence of radical catalyst the substitution taking place at active centres of phenol rings is much preferred than the chlorination of methyl groups.

The chlorination efficiency of novolacs by sulfuryl chloride is high and the yield in all our experiments is higher than 90%.

The degradation of novolacs during the chlorination processes was not observed. The mean molecular weights determined cryoscopically were equal 350—400 for novolacs and 400—450 for chlorination products.

Chlorination of novolacs does not however result in formation of cured resins containing mobile chlorine, but enables to get some informations on chlorination products (e. g. molecular weight) which could not be obtained by chlorination of resins in the «C» state.

During condensation of resites a particular interest was paid towards their two properties being in apparent contradiction. The first one concerns possibly highest swelling effect, while the other one possibly highest chemical resistance, and the lowest degradation at chlorination.

Several kinds of resites were condensed for later chlorination.

Resites condensed without separation apart the layers, at the ratio phenol to formaldehyde equal 1 : 1,2—1,5 and sodium hydroxide catalyst taken in amount of 1 mole per 1 mole of phenol. After preliminary condensation in a flask the resoles were hardened in open vessels at 90—100° or in sealed ampoules at 105—110°. Resites prepared by hardening in open vessels exhibit slight swelling only of order 20—30% in dioxane, and their chlorination results in introducing the chlorine in trace amounts (about 5%). Contrary, resites hardened in sealed ampoules without removing the water during the process, show by far higher swelling (from 100% for 40% *m*-cresol resite up to 300% for 20% *m*-cresol resite). All the data concern the dioxane in which all further discussed chlorinations of resins were carried out. The resites of the grain size of 0,4—1 mm have been chlorinated after earlier dehydration by partial removing of dioxane in distillation process (dioxane water azeotrope possesses a minimum of boiling temperature).

As a result of chlorination of thus prepared resites the products were obtained containing up to 12% of aliphatic chlorine

(about 1 Cl atom per two methyl groups) and some small amounts of not to be splitted off chlorine (up to 3%).

Chlorination is accompanied by an advanced degradation process. About 50% of resite goes over into the solution in the form of a product which is identical with chlorinated novolac of molecular weight approximately 500 and with chlorine contents up to 25%, 10—15% of which constitutes aliphatic chlorine. Depolymerization down to cresole was not observed.

Ammonia resites were condensed at ratio formaldehyde to phenol equal from 1 : 1 till 1,5 : 1 and 0,1 mole of ammonia per 1 mole of phenol.

After preliminary condensation under reflux, the resoles were hardened in open vessels at 100—105°. Thus prepared resites showed in dioxane a swelling from 80% for 40% *m*-cresol resite up to 200% for resite from 20% *m*-cresol. Chlorination results for ammonia resites were analogous to those just discussed. Depolymerization was slightly higher (60%) especially for resites with lower contents of *m*-cresol. Chlorinated novolac was the degradation product, no depolymerization to cresol has been stated.

As well resites with sodium hydroxide as catalyst as resites condensed with ammonia contain accordingly to the accepted now theory of the structure of phenol resins, except the basic bonds of methylene bridges, considerable amounts of dimethylene ether or dimethylene-amine ones. Basing on comparison of high stability during chlorination process of novolacs containing methylene bridges only, with low resistance of resites, it seems likely the assumption that for the low chemical stability, among others dimethylene ether or dimethylene ammine units are responsible.

These premises seem to be confirmed by chlorination results for resited condensed with small amount of the base with no excess of formaldehyde, containing thus a minimal amount of dimethylene ether bridges.

Resite condensed at the raw material composition: 1 mole of 46% *m*-cresol, 1,2 mole of formaldehyde, 0,015 mole of Barium hydroxide, with swelling effect in dioxane of 80% shows by chlorination a low degradation of order of 20%. In the obtained products there was found only 15% of mobile chlorine. In chlorinated novolacs resulted by depolymerization process of resite it was found 22% of chlorine content, the half of which was aliphatic one.

Conclusions

Chlorination of phenol resins (novolac) does not effect the breaking of methylene linkages. It is possible to introduce the light exchangeable chlorine atoms (so called „aliphatic“) into the methyl groups (side chains) in resins obtained from cresol with

simultaneous substitution of aromatic rings in the position *o*- and *p*-toward hydroxyl group.

Chlorination of resites proceeds with significant degradation in the case of resins possessing a large number of dimethylene amine linkages. The degradation products constitute exclusively resins similar to chlorinated novolacs. No degradation to chlorinated cresols is stated.

Resites condensed in conditions not favouring the formation of bridges other than methylene linkages exhibit by far lower degradation during chlorination.

It is possible to introduce the mobile chlorine atoms in this way, into the cured cresol-formaldehyde resins.

Some of the obtained results are summarized in following table

Table

Resin	Swelling, %, in dioxane	Degradation	Total chlorine		Mobile Cl	
			%	Cl/mer	%	Cl/mer
Phenol novolack .	Soluble	—	20,4	0,78	2,7	0,1
Cresol novolack . .	»	—	33,4	1,7	16,2	0,82
Resite (with NaOH)	100—300	50	15,2	0,6	12,0	0,5
Resite (NH ₃) . . .	80—200	60	14,1	0,57	11,9	0,5
Resite (Ba (OH) ₂) .	80	20	15,9	0,65	15,0	0,6

References

1. M. C. Wilde, J. Polymer Sci., 16, 429, 1955.
2. B. Bobrański, Roczn. chem., 11, 301, 1931.
3. M. S. Kharasch, W. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2142, 1939.
4. H. Kammerer, W. Rausch, Makromolek. Chem., 18/19, 9, 1956.
5. A. A. Ваншейдт, Н. Н. Кузнецова, Хим. пром-сть, № 7, 387, 1954.
6. K. Hultsch, Chemie der Phenolharze, Berlin, 1950.

Автореферат

Для хлорирования фенол-формальдегидных и крезол-формальдегидных новولاков применялся хлористый сульфурил в присутствии радикальных катализаторов (перекись бензоила, динитрил азойсоемной кислоты). Установлено, что независимо от количества хлористого сульфурила и условий

хлорирования, помимо введения подвижного хлора в метильную группу, имеет место замещение в ароматическом кольце.

Полученные новолаки не проявляют способности к взаимодействию с гексаметилентетрамином. В реакцию входило не более 33,4% хлора, что соответствует 1,7 атомам хлора на структурную единицу крезольного новолака, причем 16,2% (0,82 атома хлора/един.) приходилось на долю алифатически связанного хлора. Соответственные величины для фенольного новолака: 20,4% хлора (0,78 атомов хлора/един.) и 2,7% хлора (0,1 атомов хлора/един.). Проводился синтез фенольных и крезольных резитов при различных отношениях фенола к формальдегиду и различном количестве катализатора. Найдено, что резиты, полученные при отношении 1 моль NaOH и 1,5 моля формальдегида на моль фенола, затем подвергнутые нагреванию в закрытом сосуде при температуре 100—110°, проявляют наибольшую тенденцию к набуханию в таких растворителях, как бензол, диоксан и хлороформ, т. е. в растворителях, применяемых при хлорировании, что является существенным для эффективности хлорирования.

При хлорировании в бензоле в крезольный резит введено 7% подвижного хлора.

При хлорировании в тех же условиях фенольного резита в нем не было обнаружено подвижного хлора; это подтверждает результаты, полученные при хлорировании новолака.

В результате хлорирования сильно набухшего резита в диоксане (100%) введено более 12% подвижного хлора, т. е. 1 атом хлора на 2 кольца. При хлорировании как в бензоле, так и в диоксане наблюдалась значительная деструкция резита. От 40 до 50% резита переходит в раствор, из которого может быть высажена смола, аналогичная продуктам хлорирования новолака. Степень деструкции зависит от типа резита, например, особенно сильная деструкция происходит при хлорировании аммиачных резитов. Наибольшей химической стабильностью обладают резиты, полученные без избытка формальдегида в присутствии небольшого количества сильного основания в качестве катализатора.

Résumé

Pour chlorurer les novolaques formophénoliques et formocrésoliques on utilisait le chlorure de sulfuryle en présence des catalyseurs radicaliques (peroxyde de benzoyle, dinitrile-azo-bis-isobutyrique). On a établi qu'indépendamment de la quantité de

chlorure de sulfonyle et des conditions de chloruration, en dehors de l'insertion de chlore mobile en groupe méthylque a lieu une substitution dans le noyau aromatique.

Les novolaques obtenues ne révèlent pas la capacité de l'interaction avec l'hexaméthylènetétramine. A la réaction participe 33,4% de chlore, pas plus, ce qui correspond a 1,7 atomes de chlore par unité structurale de la novolaque crésolique, et avec cela 16,2% (0,82 atome de chlore/unité) était pour une partie du chlore aliphatiquement lié. Les valeurs correspondantes pour la novolaque phénolique: 20,4% de chlore (0,78 atome de chlore/unité) et 2,7% de chlore (0,1 atome de chlore/unité). La synthèse des résites phénoliques et crésoliques à divers rapports du phénol à formaldéhyde et à diverse quantité de catalyseur était réalisée. On trouve que les résites obtenus pour le rapport 1 mol NaOH et 1,5 mol. formaldéhyde/mol phénol et soumis ensuite au chauffage à la température de 100 à 110° montre la plus grande tendance à se gonfler dans tels solvants que le benzène, dioxane et chloroforme c'est-à-dire dans les solvants appliqués lors de chloruration ce qui est essentiel pour l'efficacité de chloruration.

Au moment de chloruration dans le benzène en résite crésolique 7% de chlore mobile a été introduit.

Ayant chloré le résite phénolique dans les mêmes conditions, on n'a pas trouvé de chlorure mobile ce qui confirme les résultats de la chloruration de novolaque.

Par suite de chloruration du résite fortement gonflé au sein de dioxane (100%) on a inséré 12% de chlore mobile soit 1 atome de chlore par deux noyaux. Lors de chloruration dans le benzène aussi bien que dans le dioxane on observait une destruction sensible du résite. De 40 à 50% de résite passe en solution à partir de laquelle peut-être précipitée une résine, analogique aux produits de chloruration de la novolaque. Le degré de destruction dépend du type de résite; par exemple la destruction particulièrement forte a lieu lors de chloruration des résites ammoniques. Ce sont les résites obtenus sans excès de formaldéhyde en présence d'une petite quantité de base forte à titre de catalyseur qui possèdent une plus haute stabilité chimique.

ЦИАНЭТИЛОВЫЙ И АМИНОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИРЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Д. Александру, М. Оприш, А. Чокэнед

(Румыния)

Присутствие гидроксильных групп в макромолекуле поливинилового спирта создает многочисленные возможности химического изменения этого полимера с интересными теоретическими и практическими последствиями. Известны ацетали, простые и сложные эфиры поливинилового спирта, применяемые в различных областях промышленности.

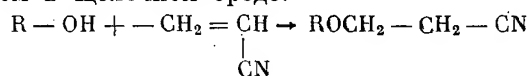
В настоящей работе изложены результаты, полученные при изучении реакций введения нитрильных и аминогрупп в макромолекулу поливинилового спирта в процессе синтеза цианэтилового и аминопропилового эфиров поливинилового спирта. Несмотря на то, что в специальной литературе [1] имеются данные по цианэтилированию поливинилового спирта, этот вопрос изучен еще недостаточно. Синтез аминопропилового эфира поливинилового спирта в литературе не упоминается.

Исходя из тех соображений, что введение нитрильных и аминогрупп окажет влияние на свойства полимера в зависимости от степени замещения, были синтезированы полимеры с новыми интересными свойствами. При опытах пользовались поливиниловым спиртом со следующими характеристиками:

Степень полимеризации	1800
Степень гидролиза	99%
Зольность	1%

Цианэтиловый эфир поливинилового спирта

Цианэтилирование поливинилового спирта было выполнено классическим методом на основе взаимодействия с акрилонитрилом в щелочной среде:



Цианэтилирование поливинилового спирта вели при температуре в 60° в течение 4 часов при непрерывном перемешивании после предварительного вымачивания в растворе NaOH при температуре 18° .

Растворимость поливинилового спирта в воде не позволяет вести его цианэтилирование в водной среде. Реакция должна протекать в среде, ведущей себя как нерастворитель для поливинилового спирта, который должен быть химически инертным по отношению к акрилонитрилу, но в котором акрилонитрил и гидроокись натрия растворимы. Исходя из этих соображений была исследована реакция цианэтилирования поливинилового спирта в различных алифатических и ароматических углеводородах.

В табл. 1 показаны результаты, полученные при изучении влияния химической природы вещества, использованного в качестве реакционной среды.

Таблица 1

Влияние реакционной среды на степень
цианэтилирования

Растворитель	Содержание, %	Степень цианэтилирования, %
Бензин, фракция с т. кип. $170-190^{\circ}$	5,46	20,2
Бензол	7,28	31
Толуол	1,68	5,1
Этилбензол	4,06	15
Ксилол	1,8	5,2

В среде бензола был получен эфир с самой высокой степенью цианэтилирования.

Степень цианэтилирования зависит от продолжительности вымачивания поливинилового спирта в растворе гидроокиси натрия. Полученная кривая (рис. 1) имеет максимум в точке В. На участке кривой А — В происходит набухание поливинилового спирта, благоприятствующее диффузии акрилонитрила и протеканию реакции цианэтилирования.

На участке В — С поливиниловый спирт начинает растворяться; следствием этого растворения является склеивание частиц полимера и рост агломерата. Это затрудняет диффузию акрилонитрила и степень цианэтилирования уменьшается.

Молярное соотношение акрилонитрил: поливиниловый спирт также влияет на степень цианэтилирования (рис. 2). Вплоть до некоторого предела (молярное соотношение акрилонитрил: поливиниловый спирт около 3,9) наблюдается рост степени цианэтилирования; выше указанного предела степень цианэтилирования остается постоянной.

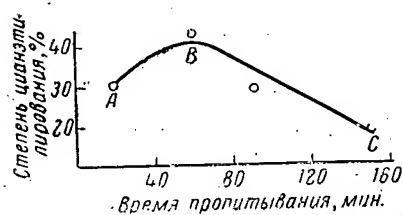


Рис. 1. Зависимость степени цианэтилирования от времени вымачивания в растворе

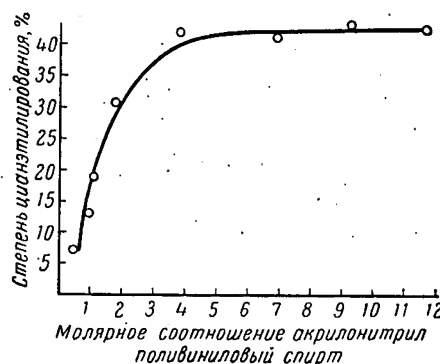


Рис. 2. Степень цианэтилирования в зависимости от молярного соотношения акрилонитрил: поливиниловый спирт.

Увеличение продолжительности реакции до 6 час. влияет положительно на степень цианэтилирования. При дальнейшем увеличении продолжительности реакции, степень цианэтилирования практически остается без изменения (рис. 3)

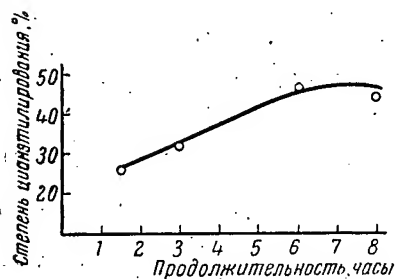


Рис. 3. Зависимость степени цианэтилирования от времени реакции.

Степень кристалличности полимера непосредственно влияет на течение реакции. Цианэтилированию был подвергнут поливиниловый спирт в различной форме и с различной степенью кристалличности (табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что по мере роста степени кристалличности реакционная способность поливинилового спирта, а также достигнутая степень цианэтилирования уменьшаются. На основании этого можно заключить, что реакция цианэтилирования поливинилового спирта протекает преимущественно на поверхности полимера и в аморфных зонах.

Таблица 2

Влияние степени кристалличности поливинилового спирта на степень цианэтилирования

Поливиниловый спирт	Степень кристалличности, %	Степень цианэтилирования, %
Полимер	25	42,5
Нить осажденная	30	35
Нить средневытянутая	40	29
Нить сверхвытянутая	50	28
Нить, вытянутая и термофиксированная	70—75	15

В зависимости от степени цианэтилирования, поливиниловый спирт изменяет свою структуру, превращаясь постепенно в каучукоподобную массу.

На рис. 4 представлена рентгенограмма цианэтилового эфира поливинилового спирта со степенью цианэтилирования 45%.

Растворимость поливинилового спирта в воде уменьшается с ростом степени цианэтилирования (табл. 3).

Поливиниловый спирт, в котором цианэтилированы 35—40% гидроксильных групп, нерастворим в воде даже при нагревании.

Таблица 3

Растворимость поливинилового спирта в зависимости от степени цианэтилирования

Содержание N в цианэтилированном поливиниловом спирте, %	Степень цианэтилирования поливинилового спирта, %	Растворимость в воде при 60°	Содержание N в цианэтилированном поливиниловом спирте, %	Степень цианэтилирования поливинилового спирта, %	Растворимость в воде при 60°
2,2	5,5	Растворим	7,28	31,0	Набухает сильно
2,8	10,0		8,0	35,0	
3,8	13,5		9,1	42	Нерастворим
5,0	19,5		9,24	42,5	
5,0	19,5	Набухает	9,38	44,0	
5,6	22,5		9,9	48,0	

Блокирование 35—50% гидроксильных групп поливинилового спирта реакцией цианэтилирования ведет, как и в случае ацеталирования, к нерастворимости в воде. Возможно, что

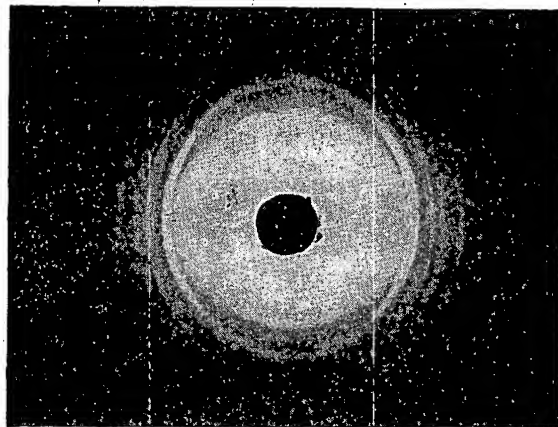
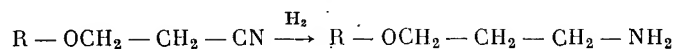


Рис. 4.

число гидроксильных групп, которое должно быть блокировано в поливиниловом спирте для того, чтобы он стал нерастворим в воде, составляет около 35—40%, независимо от природы реакции, посредством которой реализуется блокирование.

Аминопропиловый эфир поливинилового спирта

Введение аминогруппы в поливиниловый спирт было осуществлено каталитическим восстановлением CN-группы в цианэтилированном полимере; при этом получается аминопропиловый эфир частично цианэтилированного поливинилового спирта по реакции:



Синтез аминопропилового эфира был осуществлен в жидкой фазе, при умеренном давлении, в присутствии катализатора — никеля Ренея, полученного известным способом [2].

Реакция была изучена на цианэтиловом эфире поливинилового спирта со степенью цианэтилирования 45%. Пример рецептуры: 50 г цианэтилового эфира поливинилового спирта со степенью цианэтилирования 45%, 12,5 г катализатора и 473,5 г циклогексанола вводили в автоклав. Создавали начальное давление водорода 20 атм при 40°. После перемешивания в те-

чение 4 час. полимер промывали метанолом и сушили. Получен аминопропиловый эфир частично цианэтилированного поливинилового спирта со степенью аминирования 35%.

Влияние реакционной среды было изучено путем каталитического восстановления в среде спиртов, фенола и углеводов (табл. 4).

Таблица 4

Степень аминирования в зависимости
от реакционной среды

Реакционная среда	Содержание аминогрупп, %	Степень аминиро- вания, %
Этанол	1,85	5,3
Бутанол	2,18	5,55
Циклогексанол	7,92	34,9
Фенол	2,24	5,56
Этилбензол	2,18	5,55
Уайт-спирт	2,64	5,8

Из табл. 4 следует, что из всех изученных веществ циклогексанол оказался лучшей средой для реакции каталитической гидрогенизации цианэтилового эфира поливинилового спирта.

Степень аминирования изменяется в зависимости от начального давления (рис. 5).

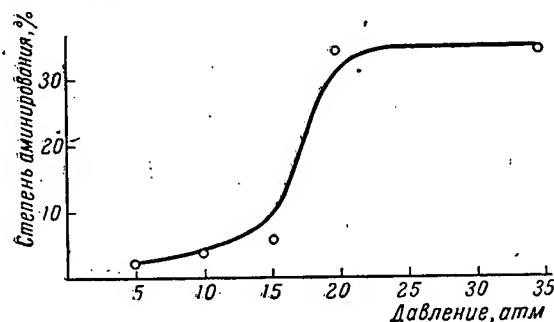


Рис. 5. Степень аминирования в зависимости от начального давления.

Особенно большой рост степени аминирования отмечается в интервале 15—20 атм, когда происходит гидрогенизация 80% нитрильных групп. Возможно, что остальные нитрильные группы не вступают в реакцию даже при дополнительном повышении давления вследствие некоторых пространственных

затруднений. Температура реакции не должна превышать 35—40°, так как при более высокой температуре повышения степени аминирования не наблюдается (рис. 6).

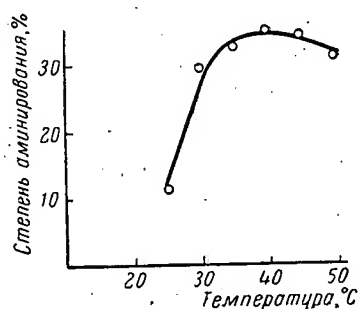


Рис. 6. Степень аминирования в зависимости от температуры реакции.

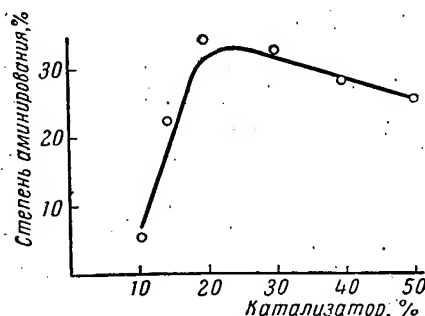


Рис. 7. Степень аминирования в зависимости от содержания катализатора.

При изучении влияния концентрации катализатора было установлено, что при концентрации никеля Ренея равной 25% достигается степень аминирования 34,9% (рис. 7).

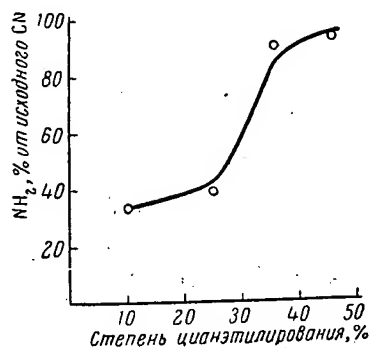


Рис. 8. Превращение групп CN в NH₂ в зависимости от исходной степени цианэтирования поливинилового спирта.

Превращение нитрильных групп в аминокруппы увеличивается с ростом степени цианэтирования поливинилового спирта, вступившего в реакцию (рис. 8).

Большой рост содержания нитрильных групп отмечается в интервале степени цианэтирования в 25—35%.

Проведено сравнительное изучение свойств поливинилового спирта и цианэтилового и аминопропилового эфиров поливинилового спирта (табл. 5).

Цианэтиловый и аминопропиловый эфиры поливинилового спирта со степенью замещения, при которой они превращаются в каучукоподобную массу, имеют температуру разложения на 20—35° выше температуры разложения поливинилового спирта; эти эфиры нерастворимы в воде. Благодаря этим свойствам цианэтиловый и аминопропиловый эфиры поливинилового спирта представляют значительный интерес.

Таблица 5

Свойства поливинилового спирта, цианэтилового
и аминопропилового эфиров поливинилового спирта

Свойства	Поливиниловый спирт	Цианэтиловый эфир (степень цианэтирования 45%)	Аминопропиловый эфир (степень аминирования 34,9%)
Температура разложения, °C	210	245	230
Растворимость в воде	Растворим	Нерастворим	Нерастворим
» в ацетоне	»	»	»
» в метаноле	Нерастворим	Набухает мало	»
» в диметилформамиде	»	Набухает	Набухает
Растворимость в бензоле	»	Нерастворим	Нерастворим
» в смеси ацетон — вода	»	»	»
» в смеси бензол — вода	»	»	»
Внешний вид	Белый порошок	Каучукоподобная масса	Каучукоподобная масса

Л и т е р а т у р а

1. J. H. Mac Gregor, J. Soc. Degers Colourists, 67, 66, 1951;
Jujira Takamatsu, Brevet Japonais 6962, 1951.
2. S. J. Hishimura, Urushilara, Bull. Chem. Soc. Jap., 3, 199, 1950.

Summary

The presence of free hydroxyls in polyvinyl alcohol presents a multitude of opportunities for changing the properties of this polymer, a fact which is of considerable theoretical and practical interest.

In the report the results are presented of a study of the incorporation of nitrile and amino groups in polyvinylalcohol.

Despite the fact that the cyanoethylation reaction has been described in the literature it is still insufficiently elucidated.

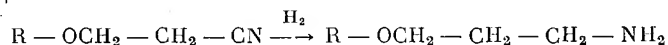
The reaction was carried out in an organic medium. The present investigation is concerned with the effect on the extent of cyanoethylation of the chemical nature of the substance used as

reaction medium, of the preliminary swelling of the polymer, of the molar ratio of the reactants, and of the reaction time.

The relation between the degree of crystallinity of polyvinyl alcohol and its reactivity in the cyanoethylation reaction has been determined. It was found that with growth in crystallinity there is a fall in reactivity and in extent of cyanoethylation. It follows from this that the reaction takes place predominately in amorphous regions.

Depending upon the degree of cyanoethylation polyvinyl alcohol changes its structure, transforming into a rubber-like mass. The solubility of polyvinyl alcohol in water also falls with increasing cyanoethylation. Polyvinyl alcohol with 35—40% cyanoethylated hydroxyl groups is insoluble in water even on heating.

On reducing the cyanoethylated polymer polyaminopropylvinyl ether is obtained:



The effect of the reaction medium, pressure, temperature, concentration, type of catalyst, etc. on the degree of reduction has been investigated. The greatest influence is exerted by the degree of cyanoethylation of the initial polymer.

Polyvinyl alcohol has been synthesized, 30—35% of the hydroxyl groups of which are in ether linkage with propanolamine. The polymer is insoluble in water and methanol, is partially soluble in acetone, benzene and dimethylformamide and has the appearance of a rubbery mass.

Résumé

La présence d'hydroxydes libres dans la macromolécule de l'alcool polyvinylique offre de multiples possibilités de modifier chimiquement ce polymère avec des résultats théoriques et pratiques intéressants.

Dans le présent travail on donne les résultats obtenus au cours de l'étude des réactions d'introduction des groupements nitrile et amine dans la macromolécule de l'alcool polyvinylique.

La cyanéthylation de l'alcool polyvinylique, bien que mentionnée dans la littérature de spécialité, a été cependant insuffisamment étudiée.

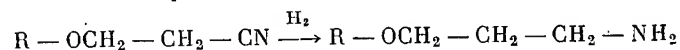
La solubilité de l'alcool polyvinylique dans l'eau implique la réalisation de la réaction dans un milieu organique. On expose

Les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de la nature chimique de la substance utilisée comme milieu de réaction du gonflement préliminaire du polymère, du rapport molaire des réactifs et de la durée de réaction sur le degré de cyanéthylation.

On a étudié l'interdépendance entre le degré de cristallinité de l'alcool polyvinylique et sa réactivité dans la réaction de cyanéthylation. On a constaté qu'avec une augmentation de la cristallinité, la réactivité décroît tandis que le degré de cyanéthylation diminue, ce qui permet de déduire que la réaction a lieu de préférence dans les zones amorphes.

En fonction du degré de cyanéthylation, l'alcool polyvinylique modifie sa structure en se transformant en une masse caoutchoueuse. De même, la solubilité de l'alcool polyvinylique dans l'eau diminue à mesure que le degré de cyanéthylation augmente. L'alcool polyvinylique avec 35—40% des hydroxydes cyanéthylés est insoluble dans l'eau même en chauffant.

L'introduction du groupement aminé dans l'alcool polyvinylique a été réalisée par réduction du nitrile du polymère cyanéthylé, obtenant ainsi l'ether aminopropylique de l'alcool polyvinylique partiellement cyanéthylé.



On a étudié l'influence du milieu de réaction, de la pression, de la température, de la concentration du catalyseur, etc., sur le degré d'amination. Le degré de cyanéthylation du polymère initial a une influence particulièrement grande.

On a synthétisé l'alcool polyvinylique avec 30—35% de ses hydroxydes bloquées avec des chaînes latérales qui contiennent des groupements aminés, insoluble dans l'eau et le méthanol, partiellement soluble dans l'acétone, le benzène et la diméthylformamide avec un aspect de masse caoutchoueuse.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИКАРБОНАТОВ

*А. Я. Якубович, Г. Я. Гордон, Л. И. Масленикова,
Е. М. Гробман, Е. И. Третьякова,
Н. И. Кокорева*

(СССР)

Поликарбонаты на основе дифенолов и особенно 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана приобрели большое практическое значение благодаря выдающимся механическим и электрическим свойствам изделий, их теплостойкости и светостабильности [1—3]. Их получают путем перэтерификации, например дифенилкарбоната дифенолами или путем фосгенирования щелочных растворов последних в присутствии несмешивающихся с водой органических растворителей.

Настоящее сообщение посвящено исследованию уменьшения или увеличения длины полимерных цепей, протекающих под влиянием различных химических превращений.

Исследовался поликарбонат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана, приготовленный путем гетерофазной поликонденсации.

Алкоголиз и расщепление поликарбоната

Нагревание с 0,5*N* спиртовой щелочью приводит к быстрому, практически количественному омылению поликарбоната. При этом легко выделить исходный дифенол. Например, 0,05—0,2 г полимера кипятят 8—10 мин. с 10 мл 0,5 *N* спиртового раствора едкого кали. Затем производят осторожную нейтрализацию соляной кислотой, связывание небольшого ее избытка углекислым магнием, выпаривание спиртовой вытяжки и извлечение эфиром. При испарении последнего получают исходный дифенол с выходом 90—95%.

Алкоголиз в присутствии метилового спирта протекает как в растворах, так и в набухшем состоянии (табл. 1 и 2).

В присутствии метанола наблюдается медленное уменьшение вязкости раствора, связанное с алкоголизом полимера.

При добавлении к этой смеси, а также к хлороформному раствору небольшого количества соляной кислоты (табл. 1) происходит быстрое уменьшение вязкости, очевидно, вызываемое алкоголизом и гидролизом, катализируемым ионами водорода, а в последнем случае — только гидролизом.

Таблица 1

Изменение удельной вязкости растворов поликарбоната при комнатной температуре.
Полимер предварительно переосажден метанолом из раствора в хлороформе
(мол. вес 59 300)

Время, часы	Изменение удельной вязкости, % от начального значения		
	смесь хлороформа и метанола, 80 : 20, по объему	та же смесь в присутствии 0,12 г HCl ¹ , на 100 мл раствора	хлороформ в присутствии 0,12 г HCl на 100 мл раствора
0	100	100	100
24	98,2	48,4	66,2
48	94,6	33,3	41,9
72	94,2	25,5	32,8
96	90,0	—	28,9
120	88,1	14,6	24,5
168	81,9	4,2	19,02

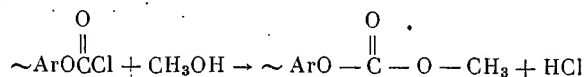
¹ Добавляли 16%-ную водную соляную кислоту.

Таблица 2

Изменение молекулярного веса поликарбоната в набухшем состоянии после переосаждения метанолом из раствора в хлороформе.
Температура 20°. Соотношение метанол-хлороформ 40: 100, по объему

Время пребывания в набухшем состоянии, часы	0	46	90	114	138	162	222
Средний вискозиметрический молекулярный вес	74 100	67 700	58 900	57 500	50 100	47 100	31 600

Хлорангидридные концевые группы также реагируют с метанолом:



Поликарбонат, переосажденный метанолом из соответствующих растворов в хлороформе и пр., практически не содержит хлора.

Термическое выравнивание

Поликарбонат, в частности приготовленный из 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана, обладает при нагревании его в расплавленном состоянии при 270—280° достаточной термической стабильностью, если эту операцию, для предотвращения термоокислительной деструкции, производят в вакууме или в атмосфере инертного газа (табл. 3). Потеря в весе за 6 часов при этом не превышает 1,5—4%.

Таблица 3

Нагревание поликарбоната в вакууме при 270°

Фракция полимера	Средний вискозиметрический молекулярный вес при различной продолжительности нагревания							
	до нагревания	10 мин.	30 мин.	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	6 час.
I, до переосаждения	49 200	36 300	28 200	22 400	29 500	34 300	26 600	15 000
I, после переосаждения	44 600	37 200	34 000	29 500	22 300	22 300	20 700	18 200
II, до переосаждения	41 000	41 700	25 700	26 500	18 400	22 700	20 400	67 000
II, после переосаждения	53 700	42 700	22 400	19 100	23 000	17 400	20 700	11 000

Нагревание в вакууме при 350° сопровождается значительной деструкцией. Образуется некоторое количество маслообразных, летучих в вакууме высококипящих продуктов, выделяется двуокись углерода. Количество последней за 1 час составило в одном из опытов 10,9% по отношению к общему ее содержанию в первоначальном полимере. При этом значительно уменьшилась растворимость нелетучего остатка; она составила 55%. Средний молекулярный вес растворимой части понизился с 27 600 до 5000. Эти данные указывают на протекание при деструкции поликарбоната, по-видимому, свободнорадикальных процессов, сопровождающихся образованием трехмерных структур.

В процессе плавления наблюдается выравнивание фракционного состава полимера (табл. 4); связанное с процессами меж-

молекулярной переэтерификации или эфиголиза, которым, как известно, подвержен ряд гетероцепных полимеров.

Таблица 4

Влияние выравнивания в расплаве на фракционный состав поликарбоната

Обработка образца поликарбоната	Выход фракций при переосаждении петролейным эфиром из 2%-ных растворов в хлороформе					Молекулярный вес поликарбоната во фракциях (вискозиметрический)				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
До плавления (мол. вес 61 700)	70,8	2,9	11,00	2,8	6,8	67 700	34 700	9800	4200	2600
Плавление 10 мин. при 270° (мол. вес 58 900)	80,9	4,4	5,4	2,8	5,6	55 000	21 000	3300	3300	1400
Плавление 1 час при 270° (мол. вес 28 200) . . .	92,8	3,4	1,0	2,8		24 600	11 000	6700	2000	

Термическое выравнивание в расплаве может быть также охарактеризовано по уменьшению содержания низкомолекулярных (с мол. весом до 5000—10 000) фракций, удаляемых при экстракции измельченного полимера кипящим ацетоном (табл. 5).

Таблица 5

Количество растворимых в ацетоне фракций в поликарбонате

Обработка полимера	Средний молекулярный вес	Количество веществ, растворимых в ацетоне, %
Порошкообразный до обработки . .	53 600	6,7
То же, плавленный 1 час при 270°	13 500	2,9
Порошкообразный, переосажден ацетоном из раствора в хлороформе . .	59 900	6,7
То же, плавленный 1 час при 270°	20 200	1,4

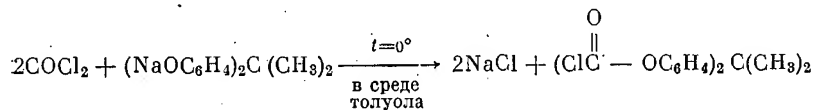
В результате выравнивания степень снижения среднего мол. веса (вискозиметрического) в зависимости от фракционного состава может быть различной. Конечные значения мол. веса для соответствующих образцов составляют 35 000—50 000.

Процесс выравнивания должен рассматриваться, как протекающий с сохранением среднечислового мол. веса.

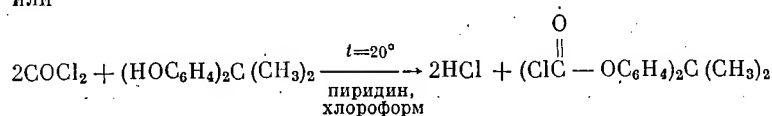
Дополнительная поликонденсация поликарбоната в расплавленном состоянии

При выравнивании может происходить снижение среднего вискозиметрического молекулярного веса, но, в ряде случаев, можно наблюдать его возрастание. Могут протекать два процесса: выравнивание и дополнительная конденсация. В случае преобладания последней происходит возрастание среднечислового мол. веса. Полимер, полученный при гетерофазной поликонденсации, содержит концевые хлорангидридные группы. В процессе плавления, в особенности сопровождающегося повышением молекулярного веса, содержание хлора в полимере уменьшается. Справедливо предположить наличие поликонденсации, включающей взаимодействие концевых хлорангидридных и гидроксильных групп.

В пользу этого говорит исследованный нами процесс поликонденсации 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана с его бис-хлоркарбонатом. Последний был синтезирован по реакциям:



или



Бис-хлоркарбонат перегоняется в вакууме при 218° и 7 мм рт. ст., образуя белые кристаллы с т. плавления 87—88°, содержанием Cl = 19,9% (вычисленное для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$ содержание Cl = 20,07%).

При нагревании бис-хлоркарбоната с дисфенолом в течение 4 час. с постепенным подъемом температуры с 150 до 260° выделяется хлористый водород в количестве, отвечающем не менее 58% содержащегося в бис-хлоркарбонате. Мол. вес продукта конденсации составляет 8000. При проведении реакции в растворе в нитробензоле легко получается полимер с молекулярным весом 20 000—30 000.

В табл. 6 представлены результаты опытов по дополнительной конденсации, сопровождающейся отщеплением хлористого водорода, для двух образцов поликарбоната.

Полимер после дополнительной конденсации может содержать значительно большее количество Cl, достигающее, например, до 1%. Хлорангидридные концевые группы термически стабильны.

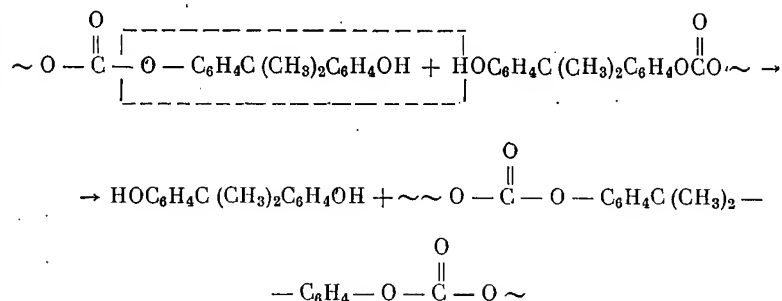
Таблица 6

Дополнительная конденсация при 270° поликарбоната с отщеплением HCl

Изменения при различной продолжительности конденсации									
до нагревания		10 мин.		30 мин.		60 мин.		90 мин.	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
26 700	0,74	53 700	Следы	59 000	Следы	95 500	Следы	97 700	Следы
25 700	0,54	33 800	0,38	93 300	Следы	112 000	Следы		

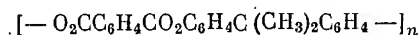
Примечание. I — молекулярный вес; II — содержание гидролизованного хлора, %.

Возможно, что отщепление HCl в некоторых случаях не является единственным результатом дополнительной поликонденсации поликарбоната. При получении последнего при взаимодействии дифенилкарбоната с 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропаном нам удалось наблюдать в конечной стадии (нагревание в вакууме при 280—290°) появление отсутствовавшего до этого небольшого количества сублимата данного дифенола. Это делает в какой-то степени вероятным протекание в определенных условиях конденсации по реакции:



Межцепной обмен и получение смешанных полиэфиров

Высокая реакционная способность поликарбоната в расплавленном состоянии при температуре около 300° и выше, проявляющаяся, в частности, в реакциях дополнительной конденсации и выравнивания, не ограничивается этими примерами. В результате сплавления со сложным полиэфиром, политерифталатом 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана



при 340° получен смешанный полиэфир; об этом свидетельствует повышенная растворимость продукта реакции в хлороформе; исходный терефталатный полиэфир в нем нерастворим. Кроме того, из растворимой части полимера, после омыления его кипящим спиртовым раствором едкого кали, выделена терефталевая кислота в количестве, близком к ее содержанию в звеньях полиэфира, вошедших в состав растворенной фракции.

В табл. 7 приведены результаты опытов получения смешанного полиэфира.

Таблица 7

Сплавление при 340° (в вакууме) поликарбоната
2,2-бис-(4-оксифенил)пропана с его
политерефталатом

Содержание политерефталата в исходной
смеси 30%

Продолжи- тельность сплавания, мин.	Количество не- растворимого остатка после сплавания, %	Степень превращения нерастворимого политерефталата в растворимую фор- му, %
10	19,7	42,4
20	16,5	55
30	11,0	75,5
60	0 ¹	100 ²

¹ В другом случае 11,0%.

² В другом случае 45,5%.

Можно полагать, что поликарбонаты могут проявить высокую реакционную способность и при взаимодействии с рядом других гетероцепных полимеров.

Авторы выражают благодарность В. В. Коршаку и С. Л. Виноградовой за предоставленный для исследования образец полиэфира.

Л и т е р а т у р а

1. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
2. H. Schnell, Industr. Engng. Chem., 51, 157, 1959.
3. W. Hechelhammer, G. Peilstöcker, Kunststoffe, 49, 3, 93, 1959.

Summary

Polycarbonates, in particular the most technically popular among them as polymeric material, poly-4,4'-bis(hydroxyphenyl)-2,2-propane carbonate, are distinguished by their thermal stabilities and may be processed at temperatures about 300°. The present report deals with some chemical conversions of this polymer, taking place in solution and in the molten state.

Alcoholysis and Cleavage of Polycarbonates. In the fractional precipitation of the polymer from chloroform solutions by methyl alcohol an enhanced yield in the low molecular fraction is observed, the latter continually forming even on repeated precipitation. If a small amount of methanol, insufficient to precipitate the polymer, is added to the chloroform solution a gradual fall in viscosity is observed, that does not occur in absence of the alcohol. The reaction is accelerated in the presence of hydrogen chloride. Such precipitants as acetone and petroleum ether do not cause this effect. Alcoholysis is a characteristic reaction of the polycarbonates, taking place at a relatively high rate.

An alcoholic solution of alkali will decompose the polycarbonate at room temperature and especially rapidly (within a few minutes) on boiling. In this way one may obtain with high yield bis-phenol, used for the synthesis of the polymer.

Thermal Trimming. The melting of polydisperse polycarbonates (ca. 300°) in the absence of atmospheric oxygen leads to a very rapid (10—60 minutes) levelling of the molecular chain lengths and hence to decrease in polydispersity (according to fractional precipitation data), causing a corresponding fall in the viscometrically determined molecular weights. Such levelling annuls the harmful effect of the low molecular fractions on the properties of the material. At higher temperatures (350°) decarboxylation (evolution of CO₂) is quite marked and the formation of a certain amount of three-dimensional polymer may be observed.

Further Condensation. Polycarbonates prepared by the heterophase polycondensation of phosgen with phenolates, for instance, 4,4'-bis(hydroxyphenyl)-2,2-propane and containing hydroxyl and acyl chloride end groups are capable of undergoing further polycondensation on heating to 270—300° for 30—60 minutes or more. Hydrogen chloride is evolved. As a result the mean viscometric molecular weight may increase 3—4 fold in comparison with the initial compound.

Additional polycondensation in the melt may also proceed by another pathway, without hydrogen chloride evolution but as the result of the elimination of a certain amount of 4,4'-bis(oxy-

phenyl)-2,2-propane on end group interaction. This reaction is catalyzed by small quantities of titanium alcoholates.

Exchange between Chains. The high lability of the ester links in polycarbonates may also be illustrated on the example of the interaction between these polymers and other esters, in particular with poly-bis(phenyl)-2,2-propane, terephthalate $(-\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_4 - \text{CO} - \text{O})$, the reaction taking place without catalyst at temperatures above 300° results in a mixed polyester carbonate with composite properties.

Résumé

Les polycarbonates, notamment, le polycarbonate 4,4-bis-(oxyphényle)-2,2-propane qui est le plus connu comme matériel polymérique, précieux du point de vue technique, se distinguent par une bonne résistance à chaud et à lumière et sont susceptibles de traitement à 300° environ.

Les données concernant certaines conversions chimiques de ce polymère qui se déroulent en solutions et en fusion sont données dans ce rapport.

L'acoolyse et le clivage de polycarbonate. A la reprécipitation fractionnel du polymère à partir des solutions en chloroforme par l'alcool méthylique on observe un rendement élevé des fractions à bas poids moléculaire que se forment sans cesse même à reprécipitation réitérée. En additionnant à la solution de polymère en chloroforme quelque quantité de méthanol, insuffisante pour précipiter le polymère, on observe une réduction successive de viscosité de solution, qui n'a pas lieu en l'absence de méthanol. La réaction s'accélère en présence d'hydrogène chloreux. Les précipiteurs ainsi que l'acétone ou l'éther de pétrole ne cause pas l'action indiquée. L'alcoololyse est une réaction propres aux polycarbonates qui se déroule à vitesse relativement haute.

L'alcali alcoolique à température ambiante et surtout à température d'ébullition (en quelques minutes) décompose le polycarbonate. Ainsi on réussit à facilement séparer un grand rendement en bis-phénol, utilisé pour synthétiser le polymère.

Le nivellement thermique. A l'alliage en l'absence d'oxygène d'air des polycarbonates polydispersifs (environ 300°) on observe un nivellement assez rapide (pendant 10—60 minutes) de longueur des chaînes polymériques ce qui

aboutit à la diminution de degré de polydispersité (selon les données du fractionnement moyennant la précipitation) et cause une diminution correspondante de poids moléculaire moyen trouvé viscosimétriquement. Le nivellement pareil permet de niveler l'influence nuisible des fractions légères qui exercent une action infavorable sur les propriétés du matériel. A température plus haute (350°) on observe une décarboxylation sensible (le dégagement de CO₂) et la formation de quelque quantité de polymère tridimensionnel.

Condensation supplémentaire. Les polycarbonates préparés moyennant la polycondensation hétérophasée par interaction du phosgène avec des phénolates ainsi que 4,4-bis-(oxyphényle)-2,2-propane contenant des groupes terminaux hydroxyles et ceux de chlorure d'acide sont susceptibles d'être soumis à la polycondensation supplémentaire à 270—300° pendant 30—60 minutes et plus. Ici a lieu le clivage d'hydrogène chloreux.

Ainsi le poids moléculaire moyen trouvé d'une manière viscosimétrique peut augmenter de 3—4 fois par rapport à l'initial.

La polycondensation supplémentaire en fusion peut également se dérouler et d'une autre façon, sans dégager l'hydrogène chloreux à cause de séparation de quelque quantité de 4,4-bis-(oxyphényle)-2,2-propane à l'interaction des motifs terminaux. Cette réaction est catalysée par de faibles quantités d'alcoolats de titane.

Echange entre chaînes. Une haute labilité des liaisons estérifiées dans les polycarbonates peut être aussi illustrée en utilisant à titre d'exemple l'interaction de ces polymères avec d'autres esters, notamment, avec le poly-bis-(phényle)-2,2-propane-téréphtalates ($-O-C_6H_4-C/CH_3/2C_6H_4-O-CO-C_6H_4-CO-O-$). Par suite de conversion qui s'effectue sans catalyseur à température supérieure à 300° un polycarbonate ayant des propriétés combinées est obtenu.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 10 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И МЕХАНИЗМ АКТИВИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева
(СССР)

В технологической практике широко применяются двойные системы ускорителей, обеспечивающие более эффективную вулканизацию по сравнению с их раздельным применением. Имеющиеся литературные данные объясняют повышенную активность двойных систем образованием или эвтектических смесей, или солеобразных соединений, обладающих лучшей растворимостью в каучуке и большей химической активностью [1]. Такое объяснение нам представляется недостаточным.

Рассмотрение экспериментальных данных о кинетике вулканизации в присутствии различных сочетаний наиболее распространенных ускорителей позволяет разделить двойные системы на три группы:

- 1) системы с взаимной активацией ускорителей (рис. 1, а);
- 2) системы с активацией одного ускорителя; вулканизационная активность таких систем не превосходит активности входящего в систему наиболее сильного ускорителя в случае отдельного его применения в эквимольной концентрации (рис. 1, б).

- 3) системы с аддитивным действием ускорителей (рис. 1, в).

К первой группе относятся системы, состоящие из дисульфидов и меркаптанов с органическими основаниями, а также из дисульфидов и сульфенамидов; ко второй — сочетания сульфенамидов с органическими основаниями; к третьей — сочетания сульфенамидов и дисульфидов с моносulfидами, а также ускорителей, принадлежащих к одному классу химических соединений.

Весьма примечательным фактом является то, что кинетика вулканизации в присутствии активных систем 1 и 2-ой групп обладает начальным периодом замедленной вулканизации, в котором скорость процесса (рис. 2) оказывается меньше скорости,

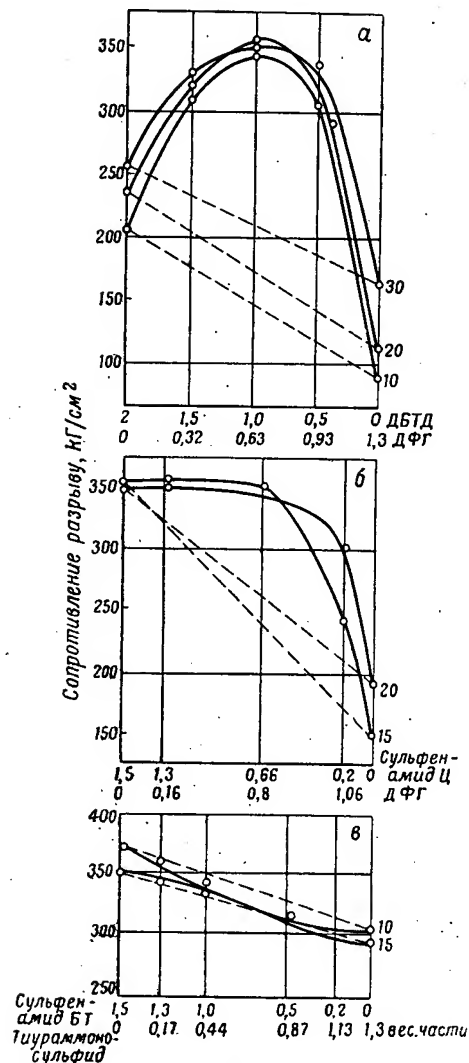


Рис. 1. Действие двойных систем ускорителей при вулканизации натурального каучука

а — ди-2-бензотиазилдисульфид (ДБТД)—дифенилгуанидин (ДФГ); б — циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (сульфенамид II)—ДФГ; в — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид — тетраметилтиураммоносульфид (ТМТМ). Числа на кривых обозначают продолжительность вулканизации в минутах; пунктирные линии соответствуют аддитивному действию ускорителей.

характерной для аддитивного действия ускорителей. Другими словами, в начальной стадии при некотором соотношении ускорителей наблюдается их взаимное ингибирование и лишь в последующих стадиях имеет место резкое повышение активности системы. Это наблюдение позволяет сделать вывод, что в начальной стадии нагревания вулканизуемой смеси ускорители взаимодействуют друг с другом, образуя менее активный в отношении каучука и серы комплекс, который в последующем распадается с образованием свободных радикалов, инициирующих реакции каучука с серой [2] и реакции структурирования (полимеризации) молекулярных цепей каучука [3].

Химическое взаимодействие ускорителей активных систем 1 и 2-ой групп обнаруживается при нагревании их в ксилоле и ксилольном растворе каучука. Так, при нагревании в ксилоле смеси из ди-2-бензотиазилдисульфида и дифенилгуанидина происходит заметное образование 2-меркаптобензотиазола (рис. 3). В этом случае донором во-

дорода для восстановления дисульфида является дифенилгуанидин. При нагревании ди-2-бензотиазилдисульфида с ускорителями класса сульфенамидов, например с N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом, образование меркаптана наблюдается только в случае, когда раствор содержит каучук, поскольку бензотиазолильные радикалы, образующиеся при

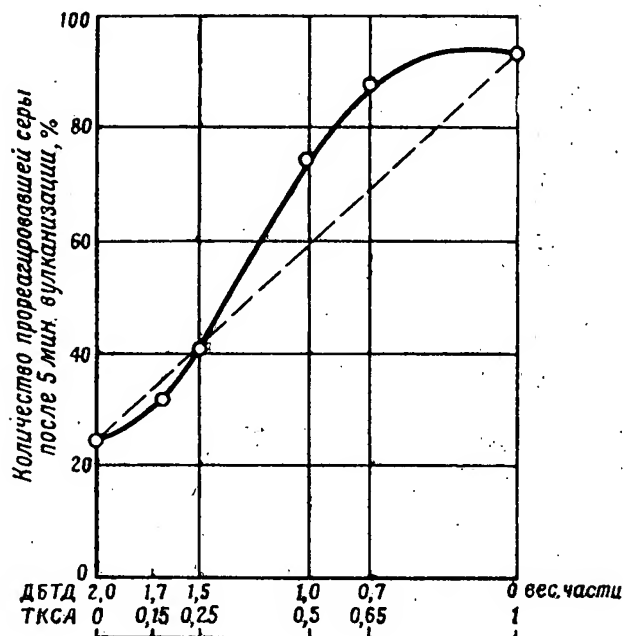


Рис. 2. Изменение количества прореагировавшей серы при вулканизации бутадиен-стирольного каучука в присутствии системы ди-2-бензотиазилдисульфид (ДБТД)—диметилтиокарбамилсульфендиметиламид (ТКСА)

распаде промежуточного комплекса, не в состоянии оторвать водород от молекул растворителя и донором водорода являются α -метиленовые группы каучука.

Как видно из рис. 4 количество 2-меркаптобензотиазола, образующегося при действии активной смеси двух ускорителей, во много раз превосходит количество меркаптана, образующегося при раздельном действии тех же ускорителей (пунктирные прямые показывают образование меркаптана при аддитивном действии ускорителей). Этот факт служит убедительным доказательством взаимодействия ускорителей и образования

промежуточного комплекса. Соотношение ускорителей в смеси, обеспечивающее максимальное образование 2-меркаптобензотиазола, обуславливает и наибольшую активность этой смеси в качестве ускорителя вулканизации. Расположение различных двойных систем ускорителей по их вулканизационной

активности также совпадает с их расположением по интенсивности образования меркаптана (рис. 5).

Эти экспериментальные данные позволяют нам представить следующий механизм активирующего действия двойных систем ускорителей, состоящих из сочетания дисульфидов с органическими аминами и сульфенамидами, исходя из развиваемого нами представления о радикальном характере реакций вулканизации (структурирования) каучука [2, 3]. Известно, что химическое поведение органических дисульфидов в ряде

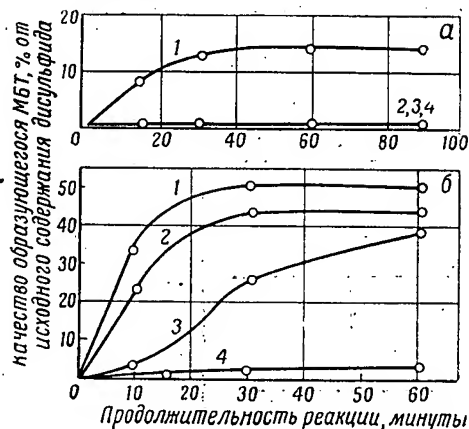
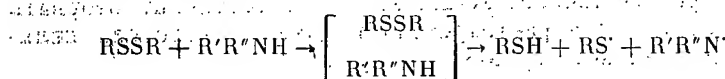


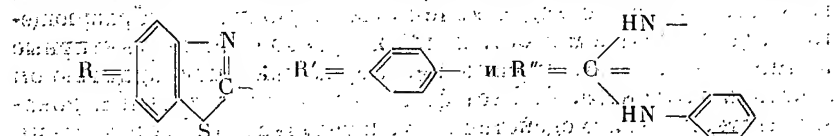
Рис. 3. Образование 2-меркаптобензотиазола (МБТ) при взаимодействии ускорителей при 140° в ксилоле (а) и в ксилольном растворе каучука (б).

1 — ДВТД — ДФГ; 2 — ДВТД — сульфенамид II;
3 — ДВТД — N-оксидиэтилен-2-бензотиазолсульфенамид;
4 — ДВТД — N, N-дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамид

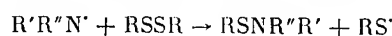
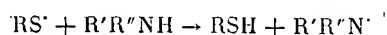
случаев аналогично действию перекисей. Если органические перекиси могут под влиянием аминов распадаться на свободные радикалы [4], то правомерно предположить подобные реакции и для изученных нами систем. Полученные нами экспериментальные данные говорят об образовании между ускорителями промежуточного комплекса, распадающегося с образованием свободных радикалов по схеме:



Для случая ди-2-бензотиазилдисульфида и дифенилгуанидина



Дальнейшее развитие процесса в системе одних ускорителей (без серы и каучука) может включать стадии:



Эти стадии объясняют образование двух новых весьма активных ускорителей — 2-меркаптобензотиазола (RSH) и сульфенамида (RSNR'R') и могут также рассматриваться в качестве причины повышения вулканизационной активности исходной бинарной смеси ускорителей. Однако, как было показано экспериментально, образование 2-меркаптобензотиазола в больших количествах наблюдается только в присутствии каучука (или какого-либо другого соединения с подвижным атомом водорода). Поэтому следует признать, что возникающий при распаде промежуточного комплекса бензотиазолильный радикал RS^{\cdot} вовлекается в реакцию с молекулами каучука CaH и отрывает водород от α -метиленовой группы или третичного

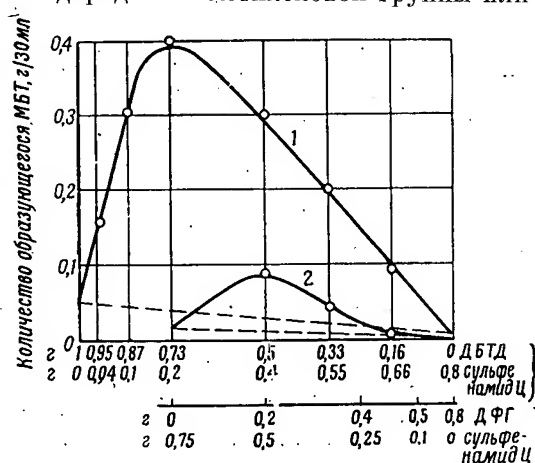


Рис. 4. Образование МБТ при взаимодействии сульфенамида Ц с ДБТД (1) и с ДФГ (2) при нагревании в растворе каучука. Продолжительность нагревания при 150° 90 мин.

атома углерода структуры 1,2 и 3,4. Эта реакция приводит к образованию 2-меркаптобензотиазола (RSH) и полимерного радикала Ca^{\cdot} по схеме:



Полимерный радикал Ca^{\cdot} далее взаимодействует с ему подобными радикалами или двойными связями в молекулах

каучука, что приводит к возникновению поперечных С — С-связей вулканизационной структуры. В присутствии серы радикалы, образующиеся при распаде промежуточного комплекса, способствуют раскрытию восьмичленного кольца молекулы серы, переводя серу в активное состояние через стадии,

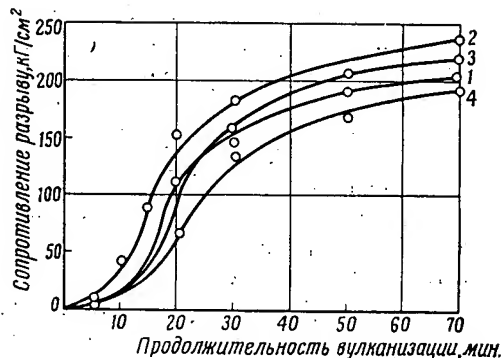


Рис. 5. Кинетика изменения сопротивления разрыву при вулканизации в присутствии двойных систем ускорителей.

Обозначения кривых те же, что на рис. 3.

рассмотренные в ряде наших работ [2, 5] и исследованиях других авторов.

Таким образом, взаимное активирование в двойной системе ускорителей вулканизации сводится к химическому взаимодействию ускорителей, идущему через стадию промежуточного комплекса, способного распадаться на свободные радикалы, взаимодействующие с каучуком и серой. В случае систем, содержащих дисульфиды, это взаимодействие приводит к образованию меркаптанов, являющихся более активными ускорителями, чем исходные дисульфиды, что также является фактором взаимной активации ускорителей.

Л и т е р а т у р а

1. S. Minotaya, K. Kojima, J. Nagai, Rubb. Chem. Techn., 6, 402, 1933; J. Aoe, H. Yokosima, Rubb. Chem. Techn., 7, 648, 1934.
2. Б. А. Догадкин, J. Polymer Sci., 30, 351, 1958.
3. Б. Догадкин, М. Фельдштейн и др. Докл. АН СССР, 92, 61, 1953.
4. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская. В сб. Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1954 г., стр. 88.
5. Б. Догадкин и др., Коллоидн. ж., 17, 215, 1955; 20, 279, 1958.

Summary

The efficiency and mechanism of the combined action of vulcanization accelerators are considered from the standpoint of their chemical structure. An investigation of the vulcanization of various types of butadiene-styrene and natural rubbers showed that double accelerator systems may be divided into three groups; namely: a) systems with mutual activation of the accelerators, b) systems with activation of one of the accelerators and c) systems with additive action of the accelerators. The vulcanization kinetics of the first two (non-additive) groups of accelerators differ from those for the separate application of the accelerators by a retardation in the initial period and a sharp increase in rate of the main period of the vulcanization process. During interaction of accelerators of which one contains the benzothiazolyl group and the other is a hydrogen donor the formation of 2-mercaptobenzothiazole is observed. Formation of this compound may also be noted on interaction of the accelerators in the rubber medium, the yield in this case being considerably higher than on separate interaction of the accelerators with the rubber.

In the presence of sulfur (disulfide-sulfonamide or disulfide-organic nitrogenous base systems) a considerable rise in the yield of 2-mercaptobenzothiazole is observed, connected with the formation of hydrogen sulfide and its subsequent interaction with the disulfide. The activity of double accelerator systems is the higher, the more intensive the formation of 2-mercaptobenzothiazole. The mutual activation of the accelerators is explained by the formation of intermediate complexes, decomposing to free radicals that initiate the interaction between sulfur and rubber and polymerization processes of the latter. A scheme of such reactions is presented.

Résumé

On considère l'effectivité et le mécanisme d'action combinée des accélérateurs de vulcanisation selon leur structure chimique. L'étude de vulcanisation de différents types des caoutchoucs en butadiène-styrène et caoutchouc naturel a montré que les systèmes doubles des accélérateurs peuvent être divisés en trois groupes:

- a) systèmes à une activation réciproque des accélérateurs
- b) systèmes à activation d'un seul accélérateur
- c) systèmes à l'action additive des accélérateurs.

La cinétique de vulcanisation des premiers deux groupes des accélérateurs (d'action non additive) se diffère de la cinétique, ayant lieu à l'utilisation séparée des accélérateurs, par ralentissement au stade initial et par un accroissement brusque de la vitesse dans la période principale de vulcanisation. Pendant l'interaction des accélérateurs, l'un desquels contient un groupement benzothiazolique et l'autre est le donneur de l'hydrogène, on observe la formation du 2-mercaptobenzothiazol. La formation du 2-mercaptobenzothiazol est également observé durant l'interaction des accélérateurs en caoutchouc, dans ce cas le rendement de 2-mercaptobenzothiazol étant sensiblement plus haut que dans le cas d'action séparée des accélérateurs avec le caoutchouc.

En présence du soufre (dans les systèmes «disulfides — sulfonamides», ou «disulfides-bases organiques azotées») on observe une augmentation considérable du rendement de 2-mercaptobenzothiazol ce qui est lié à la formation d'hydrogène sulfuré et son interaction postérieure avec le disulfide. L'activité des systèmes doubles des accélérateurs est d'autant plus haute que la formation de 2-mercaptobenzothiazol est plus intense.

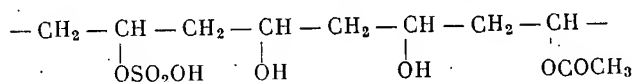
L'activation réciproque des accélérateurs est expliquée par la formation du complexe intermédiaire qui se décompose en radicaux libres amorçant l'interaction du soufre avec le caoutchouc et les processus de polymérisation du dernier.

Les schémas de telles réactions sont donnés.

СЕРНОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*И. М. Фингауз, А. Ф. Воробьева, Г. А. Широкова,
М. П. Докучаева*
(СССР)

Алкоголиз поливинилацетата, растворенного в этиловом спирте, в присутствии серной кислоты, как катализатора, сопровождается побочной реакцией — образованием некоторого количества кислых сернокислых эфиров поливинилового спирта



Водные растворы, содержащие кислые сернокислые эфиры поливинилового спирта, обладают сравнительно большой эмульгирующей способностью, которая повышается с увеличением содержания в нем связанной серы от 0,06 до 0,8% при омылении эфирных групп поливинилацетата в присутствии 1—5% серной кислоты в реакционной смеси.

Изучение реакции глубокого сульфирования поливинилового спирта с целью получения сульфозамещенных виниловых полимеров, обладающих специфическими свойствами (эффективные эмульгаторы, стабилизаторы, ионообменные полимеры и др.), описанными в литературе способами не дало положительных результатов.

Как известно, процесс сульфирования — реакция обратимая, так как параллельно с сульфированием идет и десульфирование (гидролиз), причем скорость гидролиза возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрации сульфировющего агента. Поэтому сульфирование углеводов ведут при низких температурах, а для доведения реакции до конца вводят водоотнимающее средство, которое связывало бы выделяющуюся при реакции воду; обычно в качестве такого средства применяют большой избыток сульфировющего агента.

В наших исследованиях по синтезу кислых сернокислых эфиров поливинилового спирта в качестве сульфлирующего агента применялись 100%-ная серная кислота и олеум с различным содержанием свободного серного ангидрида, а также хлорсульфоновая кислота. В целях осуществления непосредственной замены ацетатных групп в поливинилацетате на остатки серной кислоты, сухой поливинилацетат подвергали обработке трехкратным количеством 100%-ной серной кислоты или серной кислоты, содержащей 6—15% серного ангидрида, при -4 — -6° в течение 30—180 мин. Выделенный продукт содержал 0,29% связанной серы, что указывало на малую эффективность этой реакции в данных условиях.

Эту же реакцию проводили с 20%-ными растворами поливинилацетата в метиленхлориде или дихлорэтаноле при указанной выше температуре и при продолжительности действия сульфлирующего агента достигающей 35 мин. Выделенные продукты содержали 1,49—3,73% связанной серы, что указывает на возможность непосредственной переэтерификации ацетатных групп в поливинилацетате на сульфо-группы при осуществлении этой реакции в растворе (в нашем случае до содержания в полимере 11,19% сернокислых эфирных групп). Полученные кислые сернокислые эфиры оказались растворимыми в этиловом спирте.

С целью получения полимерных кислых сернокислых эфиров, растворимых в этиловом спирте и в воде и их смесях, проводили сульфирование поливинилового спирта и для устранения дегидратации в реакционную среду вводили некоторое количество воды. Так, например, поливиниловый спирт со степенью омыления 98% обрабатывали 50%-ной серной кислотой при 60° в течение 20 час. Выделенный темноокрашенный гелеобразный продукт с содержанием связанной серы до 6,5% (19,5% сульфогрупп) оказался нерастворимым в спирте и воде.

Из приведенного видно, что вследствие наличия стереохимических затруднений непосредственная переэтерификация поливинилацетата путем сульфирования или сульфирование поливинилового спирта для получения его растворимого производного с большим содержанием сульфэфирных групп не представляется возможным. Вследствие этого нами была исследована возможность сульфирования полимера в процессе алкоголиза поливинилацетата в этиловом спирте, т. е. в момент образования гидроксильных групп (*in statu nascendi*).

20%-ный раствор поливинилацетата в этиловом спирте подвергали алкоголизу в присутствии 5% серной кислоты, считая на реакционную ванну, при 60° . Сульфлирующий агент вводили через 2,5—5 час. от начала реакции при перемешивании и после охлаждения реакционной массы до -3 — -5° . При этом вы-

яснилось, что при сульфировании серной кислотой крепостью 103,4% (содержание SO_3 — 15,1%) в количестве 8—10 частей на одну часть полимера реакция образования кислых сернокислых эфиров проходит достаточно полно, достигая оптимума при введении сульфировующего агента через 4—5 час. после начала алкоголиза поливинилацетата. В этих условиях алкоголиз поливинилацетата проходит на 80—85% и, как это было выяснено, неомыленный до конца поливинилацетат с содержанием 15—20% остаточных ацетатных групп находится в наиболее активном состоянии, делающем его наиболее пригодным для осуществления реакции сульфирования. В процессе сульфирования, продолжающегося 2—3 часа, непрореагировавшие ацетатные группы омыляются и их содержание уменьшается до $\approx 1\%$, а содержание связанной серы достигает 16—18%, что соответствует содержанию кислых сернокислых эфиров поливинилового спирта до 62—70% (молекулярный вес одного звена сульфированного поливинилового спирта 124).

При сульфировании неомыленного до конца поливинилацетата, растворенного в этиловом спирте, хлорсульфоновой кислотой образуется наряду с кислым сернокислым эфиром сульфохлорид поливинилового спирта, который в присутствии реакционной влаги частично омыляется с выделением соляной кислоты. Хотя сульфирование хлорсульфоновой кислотой проходит более энергично, чем серной кислотой, но в целях получения более чистого кислого сернокислого эфира поливинилового спирта применение последней является более целесообразным.

Для выделения кислого сернокислого эфира поливинилового спирта из образующейся в результате реакции вязкой сиропобразной массы был разработан следующий метод. Реакционную массу после проверки конца сульфирования путем определения растворимости в холодной воде и отдельно в этиловом спирте переносили в 4—5-кратное количество спиртоводной смеси и к раствору постепенно добавляли 10%-ный спиртовый раствор щелочи до слабощелочной реакции (одновременно омыляются содержащиеся в реакционной смеси этилацетат и этилсульфат). Воду вводили в количестве, необходимом для получения семиводного сернокислого натрия, выпадавшего из раствора в виде кристаллического осадка, легко отделяющегося от маточного раствора, в котором содержалась натриевая соль кислого сернокислого эфира поливинилового спирта. Сульфат натрия промывали этиловым спиртом для извлечения эфира и экстракт присоединяли к фильтрату, который выпаривали в вакууме при 40°; образовавшийся порошок многократно обрабатывали этиловым спиртом для полного извлечения кислого сернокислого эфира поливинилового спирта.

После отгонки этилового спирта образуется порошок слабо-желтого цвета, обладающий большой гигроскопичностью. Поверхностное натяжение его в 1%-ных водных растворах на границе с воздухом, определенное сталагмометрическим методом равнялось 62,75 *дин/см* (несульфированный поливиниловый спирт — 66,0 *дин/см*, желатина — 85 *дин/см*).

Стабилизирующее действие натриевой соли кислого сернокислого эфира поливинилового спирта проверяли в гранулярной полимеризации винилацетата. Оказалось, что для получения несклеивающихся гранул необходимо ввести в водный раствор 0,05—0,1% натриевой соли кислого сульфированного поливинилового спирта, вместо 3% ранее применявшегося несульфированного поливинилового спирта. Процесс полимеризации винилацетата при этом не ингибируется и при 68—90° проходит за 3—3,5 часа с образованием твердых гранул. При получении сернокислых эфиров с содержанием связанной серы выше 19% образуются, по-видимому, полные сернокислые эфиры поливинилового спирта, которые при проверке не обладали стабилизирующими свойствами в указанной реакции.

Если вести реакцию сульфирования в среде метилового спирта, то происходит побочная реакция — этерификация кислого сернокислого эфира поливинилового спирта метиловым спиртом и получающиеся при этом продукты не обладают эмульгирующими свойствами.

В заключение следует указать, что представляется интересным дальнейшее развитие описанных исследований с определением размещения сульфогрупп в цепи полимера.

Summary

The alcoholysis of polyvinylacetate in ethyl alcohol solution catalyzed by sulfuric acid is accompanied by a side reaction leading to formation of a certain amount of polyvinylsulfate.

Aqueous solutions of the polyvinylmonosulfates possess a comparatively high emulsifying capacity, which increases with increase in its bound sulfur content, comprising 0.06—0.08% for 1—5% sulfuric acid in the reaction medium.

Attempts to incorporate the sulfate group to a great degree with the objective of obtaining sulfated polymers of specific properties (efficient emulsifiers, stabilizers, ion exchangers etc.)

did not yield satisfactory results when methods described in the literature were employed.

Direct sulfation of polyvinylacetate with subsequent conversion to polyvinyl alcohol or the sulfation of polyvinyl alcohol, to obtain a derivative with a large ester content, is impossible, owing to stereochemical hinderance. Because of this we investigated the possibility of sulfating the polymer in the process of alcoholysis of polyvinylacetate in ethyl alcohol.

It was found that under the reaction conditions for various amounts of acetate residual groups polyvinyl alcohol may be obtained with a varying content of acid or neutral esters.

Under the chosen conditions a hitherto undescribed acid sulfate of polyvinyl alcohol with 10—15% bound sulfur content was obtained. In contrast to the original polyvinylacetate dissolving in organic solvents and polyvinylalcohol soluble in water this sulfur-containing product dissolved in ethyl alcohol, water or aqueous alcohol.

Neutral sulfates of polyvinylalcohol are soluble only in ethanol, but not in water.

The acid sulfates possess high emulsifying and stabilizing properties.

If the reaction is carried out in methanol esterification of the acid sulfate ester of polyvinylalcohol takes place as side reaction, the resultant products being devoid of emulsifying properties.

Résumé

L'alcoolyse de polyvinylacétate dans la solution d'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique comme catalyseur est suivie par la réaction secondaire-formation de certaine quantité d'esters sulfuriques d'alcool polyvinylique.

Les solutions aqueuses contenant les esters sulfuriques d'alcool polyvinylique ont une relativement haute capacité émulsionnante qui s'élève avec l'augmentation de sa teneur en sulfure lié —0,06—0,8% par suite de l'insertion dans le milieu réactionnel de 1—5% d'acide sulfurique.

Une sulfonation profonde de l'alcool polyvinylique pour obtenir les polymères vinyliques (substitués en chaîne aux groupes sulfoniques) ayant des propriétés spécifiques (émulsionnant efficaces, stabilisateurs, polymères échangeurs d'ions etc), en appliquant les procédés connus dans la littérature n'a pas mené aux résultats positifs.

Par suite de la présence des encombrements stéréochimiques il n'est pas possible de sulfoner le polyvinylacétate pour la conversion ultérieure en alcool polyvinylique ou sulfoner l'alcool polyvinylique pour obtenir son dérivé avec une grande teneur en esters sulfuriques.

A cette occasion nous avons étudié la possibilité de sulfoner le polymère lors du processus d'alcoolyse du polyvinylacétate en alcool éthylique.

Il s'est trouvé que pour la teneur différente des groupes acétiques résiduels dans les conditions d'exécution de la réaction on peut obtenir l'alcool polyvinylique à diverse teneur en esters sulfuriques mono- ou disubstitués.

Dans les conditions choisies on a obtenu l'ester monosulfurique d'alcool polyvinylique inconnu jusqu'à présent dont la teneur en sulfure lié est de 15—16%. Ce produit sulfurique, contrairement à l'acétate de polyvinyle initial soluble dans les solvants organiques et à l'alcool polyvinylique soluble dans l'eau, se dissolvait dans l'éther éthylique, l'eau ou l'alcool aqueux.

Les esters sulfuriques neutres d'alcool polyvinylique ne sont solubles que dans l'éther éthylique mais il ne dissolvent pas dans l'eau.

Les esters sulfuriques monosubstitués d'alcool polyvinylique possèdent de hautes propriétés émulsionnantes et stabilisantes.

Si la réaction ci-dessus se déroule en milieu d'alcool méthylique alors a lieu la réaction secondaire-estérification d'ester sulfurique monosubstitué d'alcool polyvinylique par l'alcool méthylique et les produits obtenus n'ont pas de propriétés émulsionnantes.

REACTIONS ENTRE LES AMINES AROMATIQUES ET LE POLYCHLORURE DE VINYLE

Z. Wolkóber, T. Holly, G. Thurzo

(Hongrie)

La réaction entre les amines aromatiques et les dérivés chlorés des hydrocarbures alifatiques dépend de la qualité des réagents et des circonstances de la réaction. L'amine aromatique n'est qu'un agent des dehydrochloruration par exemple dans la réaction entre l'aniline et le tetrachloréthane; en le cas des hydrocarbures chlorés, qui ne contiennent pas des atomes de chlore avec une configuration « β », se produit une liaison chimique, entre l'amine et l'hydrocarbure par l'atome d'azote. Les produits de réaction ne sont pas homogènes, car les amines secondaires et tertiaires sont capables de se transformer au bases primaires d'azote, substitués en noyau.

Pour les réactions entre les amines aromatiques et le polychlorure de vinyle (PCV), les dérivées du PCV et les autres hydrocarbures chlorés, de la groupe du PCV, il n'y a que peu de dates de littérature [1—4]. Nous avons commencé nos expériences par la reproduction des dates de V. Fuchs, concernant la réaction entre l'aniline et le polychlorure de vinylidène. Nous avons trouvé que telles reactions aussi se déroulent entre l'aniline et le PCV.

Après nos expériences informatives nous avons intensivement étudié les réactions entre le PCV et l'aniline ou les autres bases d'azote, substituées en noyau ou en atome d'azote, et les compositions des produits finals.

Comme dissolvants nous avons utilisé d'aniline, de nitrobenzène ou de diméthylformamide, et nous avons examiné à des températures entre 75—175°, par l'analyse de l'acide chlorhydrique décomposé, entre les circonstances différentes la cinétique de la réaction entre le PCV et l'aniline. Les expériences sont faits dans les tubes de bombe. Nous avons examiné les compositions suivantes:

1. PCV-aniline, 2. PCV-aniline-eau, 3. PCV-aniline, 4. PCV-aniline-nitrobenzène, 5. PCV-nitrobenzène-eau, 6. PCV-eau.

Les expériences en absence d'aniline avaient un caractère d'épreuve de contrôle. Dans les diagrammes nous avons dessiné en dépendance du temps le quantité de l'acide chlorhydrique décomposé, en pour cent de la quantité originelle. Les résultats sont montrés par la fig. 1 (a — d).

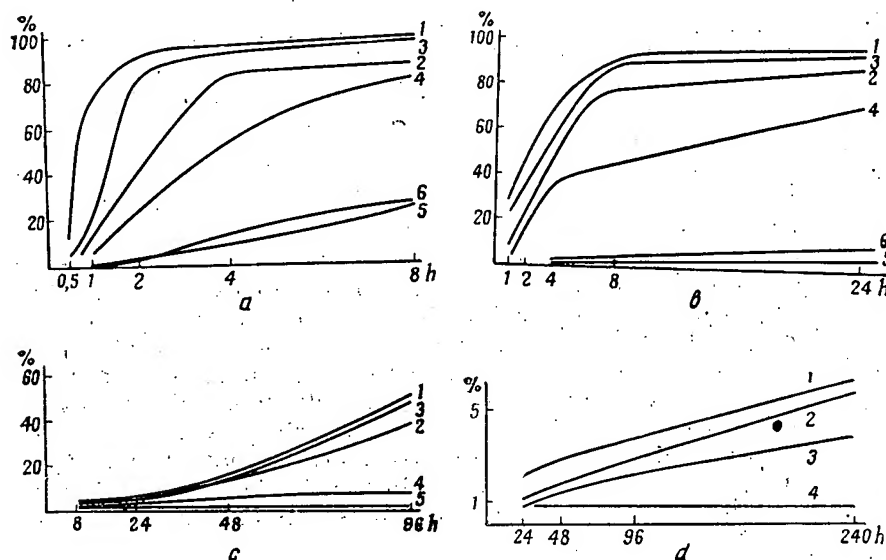


Fig. 1. Le quantité de l'acide chlorhydrique décomposé, % de la quantité originelle, en fonction du temps.
a — 175°; b — 150°; c — 100°; d — 75°.

Dépendant de la température, de la durée de réaction et de la quantité d'aniline, on obtient par la réaction entre aniline et PCV outre de la polyaminostyrène encore des produits cycliques et en conséquence de la décomposition aussi quelques produits avec des poids moléculaires plus bas.

Sous une proportion 1 : 1 de l'aniline et du PCV tous les trois «o» et «p» atomes actives d'hydrogène de l'aniline sont capables de se mettre en réaction avec PCV. Ainsi on obtient des produits avec une teneur plus bas d'azote, et plus haute de chlore.

L'excès d'aniline amène dans les macromolécules polyaminostyrène — PCV par réaction intramoléculaire à une cyclisation. Une preuve de cette cyclisation est obtenue d'une part; que la viscosité spécifique des produits finals est d'un ordre de grandeur moins que ces dates du PCV, malgré cela, que

le poids moléculaire des produits finals n'est pas différent de celui-ci du PCV, de l'autre, que la teneur d'azote des produits est moins de 60%, que la date théorique, malgré cela, qu'on ne peut pas identifier dans les produits finals des liaisons doubles, aliphatiques.

Les polyaminostyrènes formés par la réaction entre le PCV et l'aniline se dépolimérisent à des températures voisines de 200°, aux produits, qui ont des poids moléculaires plus bas, et sont à distiller par vapeur d'eau, ou par vacuum. Les produits dépolymérisés ne diffèrent pas par la composition des originaux.

Après avoir isolé les composants volatils des autres produits de réaction et déterminant les poids moléculaires moyens, nous les avons trouvé par les méthodes de diffusion ou de dialyse également comme valeurs voisines de $\bar{M} = 25\ 000$. Les mesures ont approuvé, que les produits se distinguent par leurs hétérodispersité, très fort, quoiqu'ils contiennent 20% d'un poids moléculaire, sous $\bar{M} = 10\ 000$. (tableau 1).

Tableau 1

La distribution des poids moléculaires des produits formés par la réaction entre PCV et l'aniline

Poids, %	\bar{M} moyen
18,6	> 5 900
6,0	5 900—12 600
9,2	12 600—23 500
66,2	< 23 500

Par l'analyse des produits formés dans la réaction entre PCV et l'aniline nous avons trouvé avec les méthodes différentes, que la plus part de l'azote est présente, comme une amine primaire. Les dates des analyses nous avons résumé dans le tableau 2.

Ainsi comme l'aniline réagissent les dérivés d'aniline, substituées en noyau ou en atome d'azote. L'affinité de réaction de ces amines change, quand la charge relative de l'atome d'azote se diminue par les groupes d'atome voisines, ou par la substitution en noyau. Aussi les stéréorelations peuvent faire un effet considérable. Nous avons résumé dans le tableau 3 les réactions entre le PCV et les amines différentes. Le tableau montre

la quantité de chlore, décomposé à une température de 150°, pendant 24 heures, en pour cent de quantité originelle.

Tableau 2

Composition des produits, formés par la réaction entre PCV et l'aniline

C teneur	79,3%	de quoi primaire . .	5,0—5,5%
H teneur	8,01%	secondaire	0,1—0,2%
Cl teneur	2,3%	tertiaire	0,5—1,5%
N teneur	8,3%	Poids moléculaires \bar{M}	25 000

Analyse des produits de réaction entre le PCV et les amines aromatiques

Tableau 3

Réagent	La mesure de réaction, %	Réagent	La mesure de réaction, %
Aniline de méthyle .	44,5	L'acide sulfanilique .	2,9
Aniline d'éthyle . .	19,1	β -Naphtilamine . . .	56,6
Dimethylaniline . . .	22,1	2,3-Xylidine	67,6
Diethylaniline	0	Benzidine	0
<i>o</i> -Toluidine	50,7	<i>m</i> -Chloroaniline . . .	14,1
<i>m</i> -Toluidine	92,5	<i>p</i> -Chloraniline	il se reagit avec de soi même
<i>p</i> -Toluidine	84,5		8,0
Tribromoaniline . . .	3,9	Anisidine	
Diphenylamine	14,9	Decomposition de PCV en présence . .	
Triphenylamine	0	d'eau	5,1
<i>p</i> -Aminophenol	8,9	Aniline	78,2
<i>p</i> -Phenylendiamine . .	54,7		

Les poliaminostyrènes, qui se forment par la réactions entre le PCV et les amines primaires aromatiques, sont à diazoter sous une température de 0° et à lier avec composants colorants. Par cette voie on peut former quelques poly-azo-colorants de quelles constitution où FK-component colorant. Par les conditions de la conjonction (liaison) et la qualité des composants on peut déterminer la couleur des poly-azocolorants.

Avec le polychlorure de vinylidène on peut former aussi quelque colorants semblables. La couleur de ces poly-azocolorants et conforme avec desquelles, déterminées par la constitution de l'amine, mais les nuances sont un peu mates.

Les produits, qui se forment par la réaction entre PCV et les amines mélangées (aryl-alkylamines) ne sont pas à diazoter, mais on les peut conjoindre avec aniline diazotée.

Les colorants formés par les méthodes décrites ont des qualités extraordinaires. Ils sont adaptables comme colorants pour PCV et déterminés par leurs poids moléculaires plus élevés, ils montrent une tendance de migration pas importante.

References

1. H. Staudinger, W. Feisst, *Helv. chim. acta*, 13, 832, 1930.
2. W. Fuchs, D. Louis, *Makromolek. Chem.*, 22, 1, 1957.
3. W. Kern, *Coll. Czechosl. Chem. Commun*, 22, 126, 1957.
4. G. J. van Amerongen, C. Koningsberger, G. Salom, *J. Polymer Sci.*, 639, 1950.
5. Z. Wolkóber, T. Holly, *Annonce de brevet hongrois*, 1959.

Автореферат

Взаимодействие ароматических аминов и поливинилхлорида как следует еще не известно, так как атом хлора имеет одну связь, очень сильную, а тенденция к межмолекулярному разложению ПВХ тоже довольно значительна.

Согласно нашим опытам, все амины, замещенные у азота при температуре выше 100°, реагируют с ПВХ. Состав продуктов зависит от продолжительности и температуры реакции и от отношения амина к ПВХ. Применяя небольшие количества аминов, можно получить спирную структуру. Если взять амины в молярном или большом избытке, то продукты реакции растворяются в спирте и соляной кислоте. Если применять избыток амина, но при менее высоких температурах, то происходит частичное разложение цепей ПВХ с молекулярными весами около 25 000 (измерено методом диффузии или диализа).

Продукты реакций диазотируются и сочетаются с группами красителей. Такими реакциями можно получить полиазокрасители, которые могут служить окрашивающим материалом для ПВХ.

Для установления кинетики реакции между анилином и ПВХ мы измеряли при различных температурах значения констант скорости реакций. Из этих опытов можно вывести, что

энергия активации реакции анилина с ПВХ при избытке анилина меньше, чем энергия активации межмолекулярного разложения ПВХ.

Найдено, что подобная реакция может произойти и с другими замещенными аминами, но скорость реакции зависит от вида заместителя.

Summary

The reaction of aromatic amines and polyvinylchloride is as yet not very clear, since the chlorine atom has a single, very strong bond and there is also a very strong tendency for the intermolecular decomposition of the PVC.

According to our experiments all amines substituted at the nitrogen atom react with PVC at temperatures above 100° C. The composition of the products depends upon the duration and temperature of the reaction and upon the amine-PVC ratio. With small amounts of amines a cross-linked structure could be produced. If the amines are in molar equivalents or large excess then the products will be soluble in alcohol and acetic acid. For excess amine but lower temperatures partial decomposition of the PVC chains with molecular weights about 25000 (measured by the diffusion or dialysis methods) takes place.

The products undergo diazotation and combine with dyes. By means of such reactions polyazo dyes that may serve as coloring material for PVC were obtained.

In order to elucidate the kinetics of the reaction between aniline and PVC we determined the values for the reaction rate constants at various temperatures. The experiments lead to the conclusion that with excess aniline the activation energy of the reaction is less than for the intermolecular decomposition of PVC.

It has been found that a similar reaction may occur with other substituted amines, but the rate depends upon the nature of the substituent.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ОБЛАДАЮЩИХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*М. А. Гейдериш, Б. Э. Давыдов,
Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак,
А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко*
(СССР)

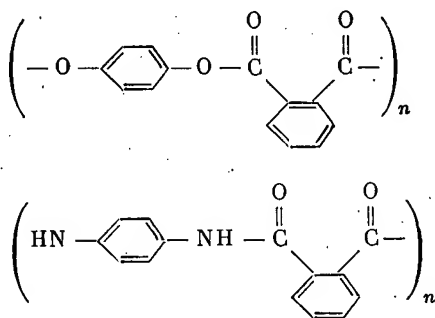
Полупроводниковые свойства описанных в литературе органических веществ обычно связаны с наличием конденсированных ароматических колец и атомов азота [1]. Большой интерес поэтому могут представлять полимеры с сопряженными двойными связями, в особенности содержащие в цепи атомы, имеющие на внешних уровнях электроны, не участвующие в химической связи (например, атомы азота). В таких полимерах должны сравнительно легко возникать носители тока, и при достаточно высокой регулярности структуры полимера рассеяние электронов в них должно быть мало. Требуемая степень регулярности может быть приближенно оценена на основании величины свободного пробега электрона в полупроводнике, длины C — C-связей, длины мономерного звена и длины волны электрона. Ориентировочные расчеты показывают, что в случае максимально вытянутого волокна, в котором молекулы полимера ориентированы в направлении тока, для того, чтобы отсутствовало рассеяние на нерегулярностях структуры, обусловленных нерегулярностью строения, достаточно, чтобы в основной цепи полимерной молекулы на каждые 30—35 мономерных звеньев отсутствовали разветвления, состоящие более чем из 12—15 атомов углерода.

Создание полимеров такой степени регулярности в настоящее время вполне осуществимо.

Имеется ряд работ [2—4], посвященных получению полимеров с сопряженными двойными связями, хелатных полимеров, а также полимеров, содержащих в основной цепи гетероатомы.

С изложенной точки зрения представляют интерес продукты поликонденсации фталевого ангидрида с гидрохиноном и

n-фенилендиамином, предположительно имеющие следующую структуру:



Поликонденсация проводилась в присутствии хлористого цинка при 250°.

Предполагаемая структура обоих полимеров заставляет ожидать появления полупроводниковых свойств ввиду сопряжения двойных связей в циклах с неподеленными валентными электронами кислорода и азота. Парамагнитные и электрические свойства указанных полимеров приведены в таблице и на рисунке (кривые 5 и 6).

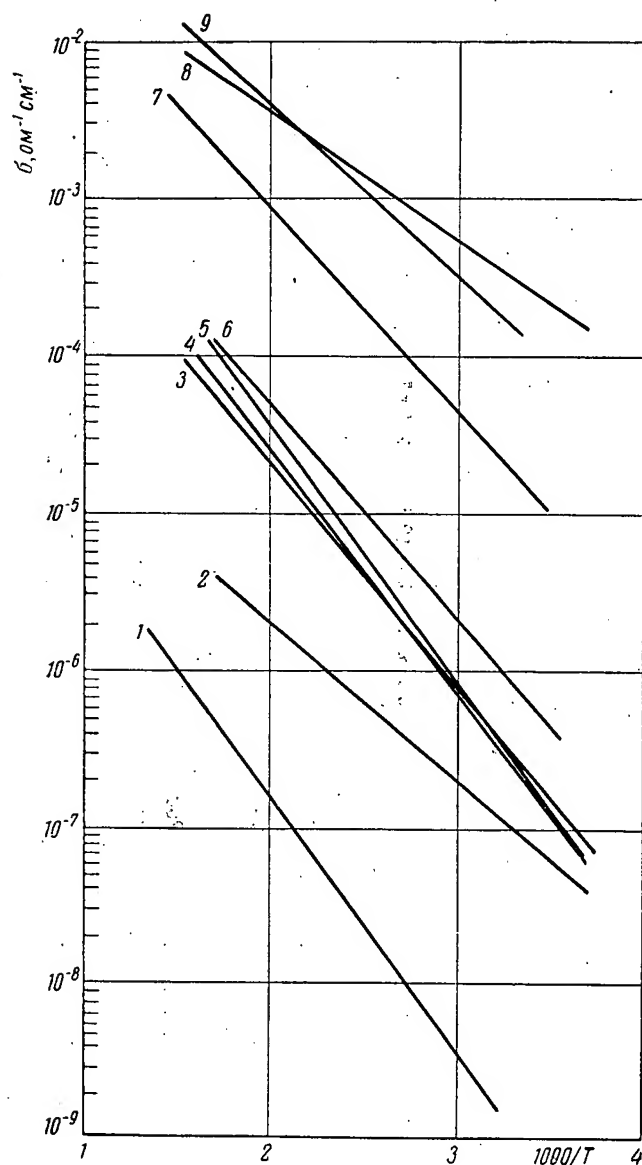
С целью получения трехмерного полимера при поликонденсации фталевого ангидрида с гидрохиноном в реакционную смесь был введен глицерин, однако это создание поперечных связей не оказало заметного действия на электрические свойства.

Исследованиями Уинслоу с сотрудниками [3] показано, что в результате термической обработки поливинилиденхлорида получают продукты, обладающие полупроводниковыми свойствами. В этой работе электрические свойства полученных веществ сопоставлены с их парамагнитными свойствами.

В наших работах¹ в отличие от работ Уинслоу дегидрохлорирование поливинилхлорида осуществлялось нагреванием (до 250°) полимера со щелочью; в качестве катализатора был использован хлористый цинк. Полученные вещества давали сигнал в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), и обладали удельной электропроводностью $6 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и энергией активации 0,4 эв (см. таблицу и рисунок).

Представляет также значительный интерес изучить продукты термического превращения полиакрилонитрила, которые до сих пор были исследованы только с точки зрения их

¹ В выполнении этой части работы принимала участие Махова.



Зависимость электропроводности от температуры

$$\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

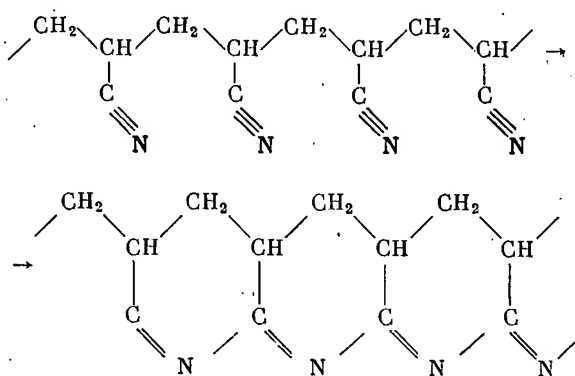
Примечание: Индексы кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Электрические и парамагнитные свойства полупроводниковых полимерных материалов

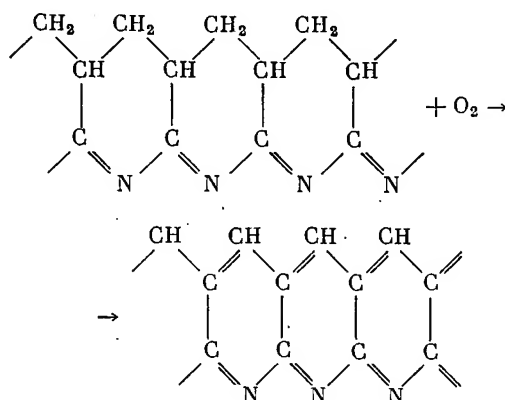
№ образца	Полимер и метод его получения	Обработка		Число электронов с нес- паренными спинами в 1 г вещества	σ , ом ⁻¹ ·см ⁻¹ при 20°	Энергия актива- ции, эв	Термо- эдс в мв/°С	Тип проводи- мости
		термиче- ская, °С	химическая					
1	ПАН ¹ , окислительно-восста- новительная полимеризация	400	—	$2,0 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0,64	—	—
3	То же	400	В атмосфере NH ₃	$2,6 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,64	+75	Дырочная
5	» »	500	То же	$2,0 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,64	+108	То же
7	» »	500	CuCl ₂	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,51	+72	» »
4	Поликонденсат фталевого ангидрида с гидрохиноном .	250	—	$5,9 \cdot 10^{19}$	$7 \cdot 10^{-7}$	0,58	—	» »
6	Поликонденсат фталевого ангидрида с гидрохиноном и глицерином	250	—	$7,8 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,55	—	—
2	Поливинилхлорид	250	—	$2,2 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{-8}$	0,4	—	—
9	Ткань из ПАН № 1	500	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	0,43	+110	Дырочная
8	Ткань из ПАН № 2	500	—	—	$3 \cdot 10^{-3}$	0,32	+81	То же

¹ Полиакрилонитрил.² Номера образцов соответствуют индексам у кривых на рисунке.

значительной термостойкости [5]. Существует мнение, что при термической обработке полиакрилонитрил претерпевает следующие превращения [5, 6].



и далее вследствие окислительного дегидрирования



Наличие сопряженных двойных связей, а также регулярно чередующихся атомов азота, у которых пара электронов, не осуществляющая химическую связь, находится под воздействием как винильной (относительно атома азота), так и аллильной двойных связей, заставляет ожидать у этих полимеров полупроводниковых свойств.

Нами были исследованы полупроводниковые свойства продуктов термического превращения полиакрилонитрила, полученного полимеризацией акрилонитрила в присутствии метал-

лоорганических катализаторов (LiC_4H_9) при низких температурах (мол. вес. 10 000), с литием в жидком аммиаке, окислительно-восстановительным иницированием (мол. вес. 100 000), а также полимера, полученного ионной полимеризацией с последующим облучением дозой γ -излучения $1,1 \cdot 10^{22}$ эв.

Термическую обработку полиакрилонитрила осуществляли в вакууме с откачиванием выделяющихся газов; в предварительно эвакуированном автоклаве; на воздухе с последующим нагреванием до $400-500^\circ$ в вакууме, а также под давлением аммиака.

Используя свойство полиакрилонитрила набухать в растворах неорганических солей, нами были приготовлены образцы продуктов термического превращения этого полимера, содержащие 2—3% солей железа, меди и хрома.

Полученные образцы исследовали с помощью ЭПР; для некоторых из них определяли зависимость электропроводности от температуры. Прибор ЭПР и методика измерения описаны ранее [7]; все измерения спектров ЭПР (см. таблицу) производили при комнатной температуре.

Во всех случаях не было отмечено сверхтонкой структуры в спектре ЭПР; в соответствии с результатами Флетчера [8] наблюдалась одна относительно узкая линия. Результаты измерения зависимости удельной электропроводности от температуры, термоэлектродвижущей силы и вычисленная энергия активации приведены на рисунке и в таблице. Приведенные данные показывают, что все полученные вещества обладают дырочной проводимостью (термоэдс положительна). Значения энергии активации лежат в пределах $0,65-0,32$ эв. Удельная электропроводность при 20° для приведенных образцов находится в интервале $10^{-10}-10^{-3}$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Таким образом, энергия активации, электропроводность и термоэдс полученных нами полимерных веществ имеют порядок величин, обычный для полупроводников. Во всех случаях измерить эффект Холла обычной схемой не удалось, с чем столкнулся также Уинслоу; это обстоятельство находит естественное объяснение в малой подвижности носителей тока в подобных системах. Термическая обработка полиакрилонитрила под давлением аммиака приводит к значительному повышению электропроводности. При введении солей металлов, кроме того, заметно снижается энергия активации.

В настоящее время нами продолжается детальное исследование полученных полупроводниковых веществ с целью выяснения механизма проводимости и связи электропроводности с химической структурой полимера; продолжают также работы по получению новых полимеров с полупроводниковыми свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, М., Изд. АН СССР, 1957.
2. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд и др. Высокомолек. соедин., 1, 1361, 1959.
3. F. W. Winslow, W. O. Baker, W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4751, 1955.
4. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Крейцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
5. R. C. Houtz, Text. Res. J., 20, 786, 1950.
6. N. Grassie, J. C. McNeill, J. Polymer Sci., 27, 207, 1958.
7. Ю. А. Колбановский и др., Докл. АН СССР, 129, 145, 1959.
8. R. C. Fletcher, W. A. Lager, G. L. Pearson, F. D. Meritt, Phys. Rev., 95, 844, 1954.

Summary

Thermal treatment of polyacrylonitrile synthesized by means of ionic polymerization, radiation polymerization or oxidoreductive initiation yielded substances giving signals in the ER spectrum and possessing semiconductor properties. From the temperature dependence of the electroconductivity the activation energy was determined and from the data on the ER spectra the number of unpaired electrons ($=1.10^{18}$ — 5.10^{19} per gram) was calculated. The thermoelectromotive force was determined and the existence of a Hall effect established.

Addition of copper, iron and chromium ions to the initial polymer lowers the activation energy and increases the width of the ER signal.

On dehydrobromination of natural rubber bromides and dehydrochlorination of polyvinylchloride conjugated double bond polymers were obtained and their electrical properties were determined.

Semiconductor properties were found in condensation products of phthalic anhydride with hydroquinone and the activation energy of these compounds was determined.

Résumé

Par le traitement thermique de polyacrylonitrile, synthétisé moyennant la polymérisation ionique, la polymérisation par la radiation et l'amorçage redox on a obtenu des substances qui donnent des signaux en spectre REP et possèdent les propriétés de semiconducteur.

Suivant la nature de la dépendance entre la conductibilité électrique et la température on a déterminé l'énergie d'activation; selon les données du spectre REP on a calculé le nombre d'électrons libres qui s'est révélé égal à 1.10^{18} — 5.10^{19} par gramme de substance. On a déterminé une force thermo-électromotrice et on a découvert l'effet Hall.

L'introduction des ions du cuivre du fer et du chrome cause un affaiblissement d'énergie d'activation et une dilatation de signal en spectre REP.

A la suite de la déhydrobromuration de caoutchouc naturel et de la déhydrochloruration de polychlorure de vinyle on a obtenu les polymères avec doubles liaisons conjuguées et on a étudié leurs propriétés électriques.

On a établi l'existence des propriétés de semiconducteur chez les produits de polycondensation d'anhydride phtalique avec l'hydroquinone et on a déterminé l'énergie d'activation pour ces substances.

CHEMICAL PROPERTIES OF BIPOLAR ELECTROLYTE-EXCHANGE RESINS

J. A. Mikes, L. I. Kovacs
(Hungary)

The Bipolar Electrolyte-Exchange Resins (BEE) are synthetic, insoluble cross-linked macromolecules, carrying ionic active groups, both of positive and negative charge. In non-monofunctional ion exchange resins, there are in certain cases on the skeleton polar groups of opposite charge to those, carrying out the main reaction of the resin. These oppositely-charged groups represent lower ionic strength, than necessary to accomplish practical ion exchange reactions. Unlike these, in BEE resins the positive and negative active groups produce practical chemical ion-reactions, with other words, their dissociation constants K_d amounts higher than $10^{-5} - 10^{-6}$.

A weak, polar, oppositely charged active group in a non-monofunctional ion exchange resin renders the removal of the regenerating chemicals more difficult, or at the utmost it produces an adsorptive effect, e. g. it decolorizes the solution. On the other hand, both types of active groups in a BEE resin participate in the effective ion exchange reactions.

There are three main questions, to answer of basic importance as to the character and behaviour of a BEE resin:

1. Positively and negatively charged ionic groups are attached to the same macromolecular chain in a BEE resin. These groups are situated near to each other and there exists the possibility of an interaction between their ionic binding powers. First question: do the single active groups act independently from each other or are they disturbed by the reversely charged active groups? Is it possible, to evaluate one by one the cation exchange and the anion exchange capacities of a BEE?

2. Positive and negative charges are situated in each other's effective ranges. Do the neighbouring oppositely charged active

groups exert any influence on the ionic strength of the partner or does the capacity-behaviour remain undisturbed?

3. The ion exchange affinity controls the equilibrium states in different solutions, or in different dynamic exchange reactions. There are not many details available from the literature about

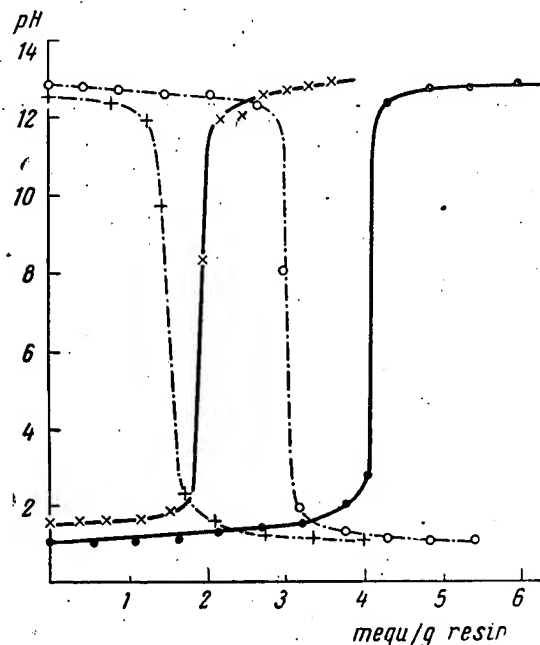


Fig. 1. pH-titration curves

Potentiometric pH-curves of BEE cationic and anionic groups resp., and of the corresponding monofunctional resins.

● — Mykion PS; ○ — Mykion PA; + — BEE (anion); × — BEE (cation)

ion exchange affinity, but it is accepted, that beside the chemical individual structure of the active groups, their polarity, too, has a considerable effect. Since the polarity of a group is influenced by a charge in its vicinity, is there any difference to be observed in the uptake, or equilibrium behaviour of the cationic and anionic parts, resp., of a BEE, in comparison with a monofunctional ion exchange resin of the same kind?

The first question could be expressed in another form: Can the cationic or anionic exchange capacity of a BEE be estimated in the same way as it is generally done with monofunctional resins? Regeneration of the BEE causes certain difficulties: lea-

ching the resin with acid or alkali results a regeneration of one kind of groups while exhaustion of the other. There are two ways for evaluating separate capacity values: an acid-leached BEE is washed with alcohol, thus converting the anionic into H^+ form, and the cationic groups into e. g. Cl^- form. Measuring the capacity with salt solutions we were able to analyse the salt splitting capacity of the cation exchange resin included in BEE. Similarly, alkali leaching followed by washing with alcohol results in an alkali resp. OH^- resin, which acts as an anion exchanger when treated with salt solutions. In order to evaluate the weak or semi-weak groups, we carried out after alkaline regeneration an acid titration of the resin, and alkali-titration after acid leach. In some cases the alkali solution used for titration caused an OH^- -exchange on the Cl^- -form groups, and, the measuring acid a H^+ exchange on the alkali-form groups, respectively, thus falsifying the results. Therefore we used the measuring reagent in a concentration not higher than 1/100 normal (fig. 1).

These results gave a positive answer to our first question: the single groups of a BEE react independently and stoichiometrically, the influence of the environment however, may alter the conversion.

The second question is whether an active group in a BEE acts in the same way and with the same ionic strength, as the same group would do in a monofunctional ion exchange resin. To receive comparable data, we have chosen a modeltype for our measurements, which consists of a crosslinked polystyrene polymer in bead-form, in which the «monofunctional» acidic groups are sulfonic acid groups and for the anion-exchange reactions uniform quaternary ammonium-bases, represent the basic active groups. The mentioned estimations of ion-binding ability, resulted in the capacity-data described in table 1.

Table 1

Ion Exchange Capacities of BEE resins

Reagent salt so- lution	Anion Exchange Capacity				Cation Exchange Capacity			
	BEE		Mykion PA+		BEE		Mykion PS+	
	mequ/g	%	mequ/g	%	mequ/g	%	mequ/g	%
NaCl	1,50	86,5	3,27	97,5	1,85	88,5	4,35	98,0
Na ₂ SO ₄	1,55	89,6	3,34	99,6	1,80	86,1	4,40	99,1
MgSO ₄	1,70	98,4	—	—	2,03	97,1	4,46	100,0
NaAc	—	—	—	—	2,09	100	4,44	100,0
NH ₄ Cl	1,73	100	3,36	100	—	—	—	—

The BEE resin has the same active groups as PA and PS resins have, with different absolute capacity

The results show somewhat diminished conversions for BEE measurements, compared to monofunctional ion exchangers with the same active groups, when the resins set free acids or bases of considerable ionic strength. This means a certain loss in the polarity or ionic strength of the active groups. There is no evidence to assume that only a part of the available active groups would be participating in the reactions, last but not least, because the theoretical capacity data, fixed by controlling the steps of the synthesis of the resin, were almost quantitatively obtained. Thus it seemed reasonable to mark, in the table, the maximum values with 100%.

To evaluate selectivity-relations with respect to different metallic ions, between ion exchange resin and BEE, we made two series of experiments:

- a. we determined in the equilibrium state the equilibrium-capacities in bulk, by the well known static method, and
- b. we measured in column operation the dynamic equilibrium of the resin.

The static test was carried out in 1 N Na-salt and 0,1 N metallic salt solutions, the anions of the Na-salt being the same as those of the metallic salt. For the dynamic experiments we used BEE resin in NaCl form, the influent solution having a 1 N NaCl and 0,01 N MeCl content. At the end of the run the effluent had equal concentration to that of the influent. The results are given in Table 2 and 3 respectively.

The theoretical uptake of metallic ions was calculated as follows:

$$m_{th} = ax + cy$$

Where a —anion exchange capacity of a given BEE column, c —the cation exchange capacity of the same, x and y are the specific uptake-ratios relating to the given metallic ion of a monofunctional quaternary base, and SO_3H resin, respectively.

By the effectiveness we understand the product of the found and calculated BEE uptake-values relating to a metallic ion:

$$m_{pract} / m_{th} = \varepsilon$$

The measurements of table 2 and 3 were carried out on BEE resins, the cationic and anionic capacities of which were nearly

equal, viz. $+/-$ ratio of the active groups was 1,2. At this ratio the maximum binding of polyvalent and heavy metallic ions was obtained. We extended our experiments to BEE resins

Table 2
BEE — Resin Na Me Selectivity
(Static Method)

1 N Na—Salt+ 0.1 N Me— Salt	Specific uptake, % ¹		BEE—uptake mequ Me/10 ml		Effectiveness ²
	Mykion PA ⁴	Mykion PS ⁴	calculated ³	resin found	
KCl	0,0	12	0,408	0,416	1,02
K ₂ SO ₄	0,0	15	0,510	0,520	1,02
MgCl ₂	0,0	26,4	0,965	0,981	1,01
MgSO ₄	0,0	25,6	0,870	0,883	1,01
Mg(NO ₃) ₂	0,0	27,2	0,925	0,953	1,03
ZnCl ₂	10,1	71,8	2,96	3,41	1,16
Zn(NO ₃) ₂	0,0	48,8	1,66	2,12	1,28
ZnSO ₄	0,0	59,0	2,01	2,79	1,39 (Footnotes:)
ZnAc	0,0	36,6	1,24	2,34	1,89
CuCl ₂	0,0	81,5	2,78	3,30	1,19 1 Estimated Me-
Cu(NO ₃) ₂	0,0	69,2	2,36	3,18	1,35 content $\times 100/\text{Capa-}$
CuSO ₄	4,0	50,6	2,06	2,62	1,27 city
CoCl ₂	1,6	72,3	1,78	1,93	1,09
Co(NO ₃) ₂	0,0	60,0	2,04	2,66	1,31 ² $m_{th} = ax + cy$
CoSO ₄	0,0	68,0	2,33	2,81	1,21
NiCl ₂	1,0	80,3	2,76	3,14	1,14
Ni(NO ₃) ₂	6,9	74,0	2,89	3,28	1,14 ³ $s = m_{pract}/m_{th}$ (see text)
NiSO ₄	1,0	47,2	1,67	2,38	1,43 ⁴
FeCl ₃	1,6	100,0	3,46	3,78	1,09 See Table 1.
Fe(NO ₃) ₃	1,6	71,0	2,52	3,09	1,23
Fe ₂ (SO ₄) ₃	4,2	57,5	2,16	5,42	2,51

with $+/-$ ratios other than unity,¹ and measured in a given process the effectiveness, ϵ , of a series of resins with ratios from 0 to 6. The results are given in Fig. 2. The curve shows a definite

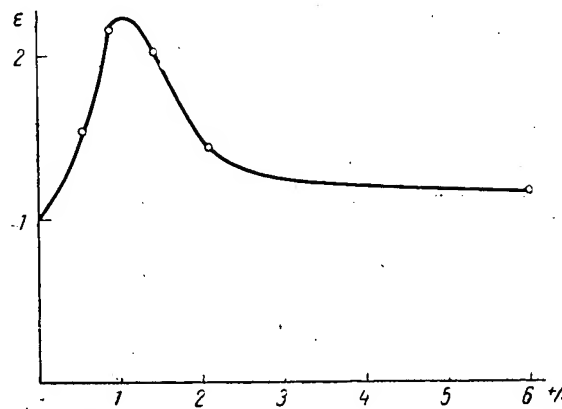


Fig. 2. Effectiveness ϵ of BEE resins of different cation-exchange-capacity / anion-exchange-capacity.

The $+/-$ ($\text{SO}_3^- \text{Me}^+ / \text{R}_4\text{N}^+ \text{A}^-$) ratio being plotted against the $m_{\text{pract}} / m_{\text{th}}$ effectiveness value (ϵ), in the equilibrium data of the same $\text{Na}^+ / \text{heavy Me}^+$ exchange.

maximum and falls at higher $+/-$ values below unity. The maximum is determined by the chemical structure of the active group, while the slope of the curve by the reacting metallic ions.

Table 3

BEE — Resin Na Me Selectivity
(Dynamic Method)

1 N NaCl + 0,01 N MeCl_n	Specific uptake % ¹		BEE — uptake in equa Me/10 ml resin		Effective- ness ¹
	Mykion PA ¹	Mykion PS ¹	calculated ¹	found	
KCl	0,0	3,5	0,120	1,121	1,01
MgCl_2	—	9,1	0,303	0,309	1,03
CuCl_2	1,2	64,4	2,26	2,40	1,06
CoCl_2	0,0	58,3	1,98	2,75	1,40
FeCl_3	4,4	116,0	2,14	3,05	1,42

¹ See Table 2.

А в т о р е ф е р а т

Биполярные электролитно-обменные смолы (БЭС) представляют собой смолы со сложной структурой, в макромолекулах которых имеются как кислые, так и основные ионные функциональные группы. В противоположность обычному направлению в химии ионообменных смол, где эффективно действующими считаются однополярные смолы, практическое применение смол БЭС основано на их биполярности, например, при деминерализации растворов без какого-либо даже местного или кратковременного изменения величины pH.

Многополярные ионообменники обладают активными группами со значительной константой диссоциации, несущими положительный или отрицательный заряд. Кроме того, в состав этих смол входят, в виде примесей, способные к ионизации полярные группы с противоположным зарядом, но с малой константой диссоциации ($K_a \approx 10^{-8} - 10^{-10}$).

Это вызывает те же трудности при промывке смол до нейтральной реакции, какие возникают при промывке анионно-обменных смол с фенольным гидроксидом (Amberlite IR 4B или AN — 2F). В то же время положительные и отрицательные группы БЭС обладают равными константами диссоциации, соответствующими практически применяемой величине K .

Эти группы как с положительным, так и с отрицательным зарядом участвуют в процессе как полезные компоненты, связывая ионы противоположного заряда или регулируя полярность смолы.

Имеется три главных вопроса, на которые должен быть дан ответ при обсуждении основных свойств смолы БЭС.

1. Действуют ли отдельные активные группы независимо друг от друга и не блокируются ли они противоположно заряженными активными группами, при стехиометрических соотношениях.

2. Оказывают ли заряженные активные группы влияние на степень диссоциации активных групп другого вида.

3. Будет ли наблюдаться разница в обменной емкости или в равновесных свойствах катионных или анионных групп БЭС по сравнению с монофункциональными катионо- или анионо-обменными смолами.

На основании наших экспериментов можно считать установленным следующее:

1. В специальных условиях отдельные активные группы способны действовать независимо от групп другого вида. На основании этого нам удалось разработать аналитические методы определения электролитно-обменной емкости смол БЭС.

Катионно-обменная емкость может быть установлена по обмену между щелочными и щелочноземельными ионами, ани-

оно-обменная емкость по обмену Cl на SO_4 , если обратные по знаку группы стабилизированы и реакции обмена для этих групп устранены. Полная емкость смол БЭС может быть установлена по наблюдению за исчезновением MgSO_4 в растворе, профильтрованном через слой БЭС.

2. Степень диссоциации активных групп уменьшается в присутствии обратных по знаку групп.

Однако, полная емкость может быть измерена по поглощению ацетата натрия при пониженной таким образом степени ионизации.

В присутствии активных групп средней кислотности или основности полярность реакционной среды должна быть понижена для устранения гидролиза.

3. Особенность равновесия при удалении ионов металлов выражается в том, что не наблюдается никакой разницы при параллельном сравнении его с равновесным состоянием однополярных катионо- и соответственно анионо-обменных смол.

В большинстве случаев для переходных элементов и ионов тяжелых металлов наблюдается значительно более высокое равновесное поглощение смолами БЭС, чем следует по стехиометрическим расчетам.

Résumé

Les résines d'échange électrolytique bipolaires (E.E.B) sont des résines à structure réticulée dont les macromolécules comportent des groupes fonctionnels ionique acides et basiques.

Contrairement à la direction courante dans la chimie de résines d'échange d'ions, où les résines monopolaires sont considérées actives, l'application pratique des résines (E.E.B.) est basée sur leur bipolarité par exemple lors de la déminéralisation des solutions sans même quelque changement local ou court de la valeur pH.

Les échangeurs d'ions multipolaires ont des groupes actifs à constante considérable de dissociation portant une charge positive ou négative. Outre cela dans la composition de ces résines entre comme impuretés les groupes polaires, capables d'ionisation qui portent une charge inverse mais ont une petite constante de dissociation.

$$(K \approx 10^{-8} \div 10^{-10})$$

Ce fait cause les mêmes difficultés pendant le lavage des résines jusqu'à la réaction neutre qui apparaissent au cours du lavage des échangeurs anioniques avec l'hydroxyle phénolique

(Amberlite JR 4B ou AN — 2F). En même temps les groupes positifs et négatifs E.E.B. ont des constantes de dissociation égales correspondant pratiquement à la valeur utilisée K_d .

Ces groupes chargé négativement aussi bien que positivement participent au processus comme un constituant util du liant les ions d'une charge inverse ou en régulant la polarité des résines.

Il existe trois questions auxquelles on doit répondre en discutant les propriétés principales de résine E.E.B.

1. Est-ce que les groupes actifs séparés agissent indépendamment l'un de l'autre et ne sont pas bloqués pas des groupes actifs à charge inverse dans les rapports stéchiométriques?

2. Les groupes actifs chargés exercent-ils l'influence sur le degré de dissociation des groupes actifs d'autre espèce?

3. Est-ce qu'on observe la différence dans la capacité d'échange ou dans les propriétés équilibres des groupes cationiques et anioniques E.E.B. par rapport aux résines échangeuses d'anions et de cations.

D'après nos expérimentations on peut établir:

1. Dans des conditions spéciales les groupes actifs isolés sont aptes à agir indépendamment des groupes d'autre espèce. Grâce à ce fait nous avons réussi à élaborer des méthodes analytiques pour déterminer la capacité d'échange électrolytique des résines E.E.B.

La capacité d'échange cationique peut être établie suivant l'échange entre des ions alcalins et alcalino-terreux, la capacité d'échange anionique — suivant l'échange Cl et SO_4 si les groupes à charges inverses sont stabilisés et les réactions d'échange pour ces groupes n'ont pas lieu.

La capacité totale des résines E.E.B. peut être déterminée d'après l'observation de la disparition de MgSO_4 en solution filtrée à travers la couche de résine E.E.B.

2. Le degré de dissociation des groupes actifs diminue en présence des groupes à charges inverses.

Cependant la capacité totale peut-être mesurée d'après l'absorption de l'acétate sodique à degré d'ionisation ainsi réduit.

En présence des groupes actifs de basicité ou d'acidité moyenne la polarité du milieu réactionnel doit être baissée pour éliminer l'hydrolyse.

3. La particularité de l'équilibre dans le cas d'élimination des ions des métaux se traduit à ce qu'on n'observe aucune différence en le comparant à l'état d'équilibre des résines monopolaire d'échange cationique et respectivement anionique.

Dans la plupart des cas pour les ions et éléments transitifs des métaux lourds on observe une absorption équilibrée par les résines E.E.B. beaucoup plus haute qu'il résulte des calculs stéchiométriques.

THE INFLUENCE OF STRUCTURE
OF ORGANIC AMINO COMPOUNDS ON THE PROPERTIES
OF ANION EXCHANGE RESINS ON THE POLYSTYRENE
BASIS

T. J. Rabek, J. Morawiec

(Poland)

Polycondensation of chloromethylated polystyrene crosslinked with 5 per cent of divinylbenzene with alpha-phenylethylamine was carried out in dioxane medium at the temperature of 60°. The obtained product is not an ion exchanger, although it has been ascertained that 80 per cent of chlorine contained in the starting polymer underwent substitution by amine.

The same results were obtained in the case of the polycondensation of the same starting polymer with aniline. Condensation with N-dimethylaniline carried out under the same conditions yielded a product possessing properties of a medium base anion exchange resin of capacity of 1,25 mval/g. constituting 50 per cent of the theoretical possible exchange capacity.

Further polycondensations with benzylamine, beta-phenylethylamine, gamma-phenylpropylamine and their N-dimethyl derivatives are being examined. An attempt of explanation of the behaviour of obtained ion exchange resins is given and discussed.

Автореферат

Поликонденсация хлорметилированного полистирола, сшитого 5% дивинилбензола, с α -фенилэтиламином проводилась в среде диоксана при температуре 60°. Полученный продукт не является ионообменником, хотя 80% хлора, содержавшегося в исходном полимере, было замещено на амин. Такие же результаты были получены при поликонденсации того же исходного полимера с анилином. При конденсации с N-диметиланилином

в тех же условиях получен продукт, обладающий свойствами анионообменных смол с обменной емкостью 1,25 мг-экв/г, что соответствует 50% теоретически возможной активности.

Исследуются продукты конденсации с бензиламином, β -фенилэтиламином, γ -фенилпропиламином. Сделаны попытки объяснения свойств полученных ионообменных смол.

Résumé

La polycondensation de styrolène chlorométhylé, réticulé par 5% de divinylbenzène, avec le α -phényléthylamine, était conduit en milieu de dioxane à température 60°.

Le produit obtenu n'est pas l'échangeur d'ions, bien que le 80% de chlore, comportant en polymère initiale était substitué par amine. Le même résultat était obtenu en partant de même polymère avec l'aniline. En condensant de polymère avec de N-diméthylaniline en même conditions était obtenu le produit, possédant des propriétés des résines échangeurs d'anions avec la capacité d'échange 1,25 mg. eq./g.

On étudient aussi les produits de condensation avec le benzylamine, β -phényléthylamine et γ -phénylpropylamine. Quelques tentatives pour expliquer des propriétés des composés obtenus était fait.

СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ И ОБРАЗОВАНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ СОЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

И. Михаэли
(Израиль)

Автореферат

Введение двухвалентных катионов в водные растворы полиметакриловой кислоты (нейтрализованных NaOH) вызывает ясно выраженное изменение свойств этих растворов, связанное с изменением заряда и формы макромолекул. При соответствующих условиях полимер осаждается в виде соли с двухвалентным катионом. В докладе приведены данные по осаждению полиметакриловой кислоты катионами Ba^{++} , Ca^{++} и Mg^{++} .

Критическая концентрация каждого двухвалентного катиона, необходимая для осаждения, определялась как функция концентрации полиметакриловой кислоты при разной степени нейтрализации и различной концентрации добавленного NaCl.

Найдено, что при постоянной активности NaCl и при данной степени нейтрализации полимера критическая концентрация двухвалентного иона в точке осаждения является линейной функцией концентрации полимера в широком интервале концентраций. Линейный характер зависимости может быть интерпретирован при допущении, что точка осаждения достигается тогда, когда критическое количество двухвалентных катионов связывается с полимером и что эта критическая степень связывания не зависит от концентрации полимера.

В этом случае наклон прямой линии, полученной при нанесении значений критических концентраций двухвалентных катионов, соответствующих концентрации полимера, дает «степень связывания», в то время как отрезок оси абсцисс, отсекаемый этой прямой, дает концентрацию «свободных» — «несвязанных» — катионов. При сравнении эффекта добавки различных катионов найдено, что осаждение достигается при одной и той же степени связывания, независимо от характера двухвалентного катиона.

Найдено, что степень связывания двухвалентного катиона в точке осаждения является линейной функцией степени нейтрализации полимера (едким натром). Установлено, что осаждение полиметакриловой кислоты в присутствии двухвалентных ионов происходит после того, как электрический заряд полимера понизится, за счет связывания катионов, до величины, меньшей определенного минимума; этот минимум не зависит от степени нейтрализации едким натром.

Найдено, что для сохранения той же самой степени связывания, при увеличении концентрации хлористого натрия, необходима более высокая концентрация «свободных» двухвалентных катионов.

Установлено, однако, что в этих условиях осаждение имеет место при несколько меньшей степени связывания. Это происходит вследствие обычного эффекта высаливания, связанного с подавлением взаимодействия в двойном электрическом слое.

Предварительные опыты по электрофорезу и вязкости указанных систем подтверждают допущение того, что связывание катионов происходит с последующим эквивалентным уменьшением заряда полимера и свертыванием макромолекулы. Поэтому структура осадков солей полиметакриловой кислоты с двухвалентными катионами представляет собой, по-видимому, матрицу, состоящую из спиральных молекул полимера, в которых содержится определенное число неорганических ионов. Это находится в соответствии с электронограммами, которые для подобных систем получил Каргин с сотрудниками.

Résumé

L'introduction des cations bivalents dans les solutions aqueuses d'acide polyméthacrylique (neutralisée par NaOH) cause un changement net des propriétés de ces solutions lié au changement de charge et de forme des macromolécules. Dans les conditions correspondantes le polymère se précipite sous forme du sel à cation bivalent. On cite dans le rapport les données sur la précipitation d'acide polyméthacrylique par les cations Ba^{++} , Ca^{++} et Mg^{++} .

Une concentration critique de chaque cation bivalent nécessaire pour la précipitation était déterminée comme fonction de concentration d'acide polyméthacrylique à divers degrés de neutralisation et à diverse concentration de NaCl ajouté.

On trouve que dans le cas d'activité constante NaCl et de degré de neutralisation du polymère la concentration critique d'ion bivalent à point de précipitation est une fonction linéaire

de concentration de polymère dans un large intervalle des concentrations. Le caractère linéaire de dépendance peut-être interprété à l'admission que le point de précipitation est obtenu au moment, où la quantité critique de cations bivalents est liée avec le polymère et que ce degré critique de liage ne dépend pas de la concentration de polymère.

Dans ce cas l'inclinaison de ligne droite obtenue par suite de relèvement des valeurs de concentrations critiques des cations bivalents correspondant à la concentration de polymère donne le «degré de liage» tandis que le segment de l'axe des abscisses coupé par cette droite donne la concentration des cations «libres» ou «non-liés».

En comparant l'effet d'addition de divers cations on trouve que la précipitation est obtenue au même degré de liage indépendamment de la nature de cation bivalent.

On trouve que le degré de liage de cation bivalent à point de précipitation est une fonction linéaire de degré de neutralisation de polymère (par le soude caustique). On constate que la précipitation d'acide polyméthacrylique en présence des ions bivalents s'effectue après une diminution de charge électrique aux dépens de liage des cations jusqu'à une valeur inférieure à un certain minimum; ce minimum ne dépend pas de degré de neutralisation par la soude caustique.

On trouve que pour maintenir le même degré de liage pendant l'accroissement de concentration de chlorure de sodium une concentration plus haute des cations bivalents «libres» est nécessaire.

Or, on a établi que dans ces conditions la précipitation s'effectuait à un degré de liage quelque peu plus bas. Ce fait a lieu à cause de l'effet ordinaire, addition de sel, lié avec la suppression de l'interaction dans une double couche électrique.

Des essais préliminaires selon l'électrophorèse et la viscosité des systèmes indiqués confirment l'admission de ce que la réalisation du liage des cations est suivie par une diminution équivalente de charge de polymère et d'une coagulation de macromolécule. Aussi la structure des résidus des sels polyméthacryliques à cations bivalents présenterait-elle une matrice composée des molécules spirales du polymère dans lesquelles est contenu un certain nombre d'ions inorganiques. Ce fait est en conformité des électrographes obtenues pour des systèmes pareils par Carguine et ses collaborateurs.

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ ИОНИТОВ
НА ПРОЦЕССЫ ИОНООБМЕНА МЕЖДУ ИОНИТАМИ
И РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

К. М. С а л д а д з е
(СССР)

При изучении процессов ионообмена между твердой и жидкой фазами всегда больше внимания уделяется свойствам раствора и их влиянию на эти процессы и во многих случаях не дооценивается влияние структуры и свойств ионообменных полимеров на процесс ионообмена.

Нашими работами [1, 2] доказано, что обмен ионов в зависимости от разбавления исходных растворов подчиняется общей закономерности как при применении монофункциональных сильнокислотных катионитов, так и сильноосновных анионитов, полученных на основе сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) независимо от концентрации ДВБ. Таким образом, степень поглощения равновалентных ионов от разбавления не меняется, а поглощение ионов большей валентности с разбавлением растворов или с уменьшением содержания ДВБ в ионите увеличивается. Характер поглощения равновалентных и разнoвалентных ионов не изменяется при изменении концентрации ДВБ от 2 до 16 % при постоянной концентрации ионов в растворе. Было найдено, что:

а) концентрация ДВБ определяет кинетические свойства ионитов, играющие большую роль в процессе ионообмена; б) количеством поперечных связей и их химическими свойствами определяется степень набухаемости ионита, от которой зависит изменение ионной силы смолы, степень гидратированности активных групп и поглощенных ионов; в) по мере увеличения числа поперечных связей увеличивается химическая стойкость ионита.

Это подтверждается тем, что сульфированный сополимер стирола в ДВБ (катионит КУ-2), содержащий 6,8 и 12 % ДВБ, при контакте с хромовой кислотой (концентрация 200 г/л)

подвергается значительному окислению и по мере увеличения времени контакта КУ-2 с кислотой значительно разрушается каркас полимера и резко уменьшается его поглощательная способность. С увеличением содержания ДВБ до 20—24% в этом же полимере (КУ-2-24) стойкость катионита к действию хромовой кислоты увеличивается и он выдерживает длительный контакт с раствором хромовой кислоты концентрации 250—350 г/л.

На процесс ионообмена влияет не только число поперечных связей, но и количество и расположение активных групп в ионите. Для выяснения этого вопроса были изучены обмены разновалентных и равновалентных анионов в системах $RH - NaCl$, $RH - CaCl_2$ и $RNa - CaCl_2$ при применении КУ-2, содержащей 12% ДВБ; содержание SO_3H -групп в образцах смолы было различным. Опыты проводили в статических условиях; для опытов брали 50 мм раствора с постоянной ионной силой (0,075). В каждой равновесной точке определяли количество обменивающихся ионов, а также набухаемость катионита.

Результаты обрабатывали по уравнению изотермы

$$\frac{g_1^{1/z_1}}{g_2^{1/z_2}} = K \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}},$$

проверенному нами ранее [3],

где g_1 и g_2 — количество поглощенных ионов в катионите; c_1 и c_2 — количество обменивающихся ионов в растворе; z_1 и z_2 — валентность ионов; K — константа равновесия. Полученные данные приведены в таблице.

Влияние количества сульфогрупп в КУ-2, содержащее 12% ДВБ, на его набухаемость и на константы равновесия.

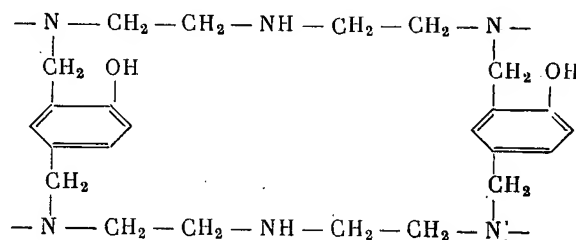
Обменная емкость катионита, мг-экв/г сухой смолы	Набухаемость сухого КУ-2 (г/мл) в системах			Константа равновесия (K) в системах		
	$RH-Na^+$	$RH-Ca^{++}$	$RNa-Ca^{++}$	$RH-Na^+$	$RH-Ca^{++}$	$RNa-Ca^{++}$
1,025	1,276	1,18	1,18	1,0	1,04	9,3
2,195	1,427	1,25	1,23	1,10	13,7	8,8
4,91	1,789	1,68	1,54	1,34	20,7	12,3
5,04	1,741	1,75	1,51	1,41	22,6	11,9
5,09	1,813	1,63	1,58	1,53	19,9	11,7

Из таблицы видно, что по мере увеличения количества активных групп во всех системах увеличивается удельная набухаемость ионита в равновесных точках, несмотря на постоянное содержание в катионите вещества, образующего поперечные связи.

Следовательно, изменение удельного объема ионита или же молярной концентрации поглощенных ионов зависит не только от количества поперечных связей, но и от количества активных групп. С другой стороны, из приведенных данных видно, что константа равновесия при обмене равновалентных катионов Na^+ на H^+ увеличивается по мере увеличения числа активных сульфогрупп, а при обмене Ca^{2+} на Na^+ увеличение этой константы незначительно, несмотря на то, что удельный объем катионита также увеличивается. Эти факты показывают, что значительное увеличение количества активных групп не оказывает сильного влияния на процесс обмена ионов, если набухаемость ионита в системе увеличивается незначительно, причем увеличение количества активных групп в ионите играет противоположную роль.

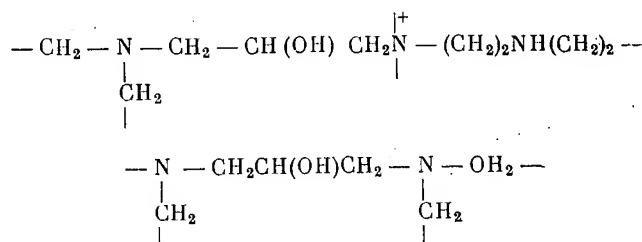
Сопоставление величин констант равновесия при обмене в системах $\text{RNa} - \text{Ca}^{2+}$ и $\text{RH} - \text{Ca}^{2+}$ показывает, что в интервале обменной емкости ионита от 2,195 до 5,09 мг-экв/г они почти в два раза больше, чем при обмене Ca^{2+} на Na^+ . Из этих данных следует, что селективность поглощения одного и того же ионита зависит не только от количества активных групп и от количества поперечных связей, но и от свойств обменивающихся ионов. Таким образом, селективность обмена ионов зависит от свойств обменивающихся ионов и от их сродства с активными группами, ибо этими факторами определяется не только сам процесс ионообмена, но и те вторичные процессы, которые во многих случаях усложняют и затемняют процесс ионообмена.

Доказано [4], что аниониты, содержащие третичные аминогруппы, обладают способностью в слабокислой среде поглощать катионы тяжелых металлов и железа с образованием комплексных соединений типа $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$. Следует указать, что не всякие аниониты, содержащие третичные аминогруппы

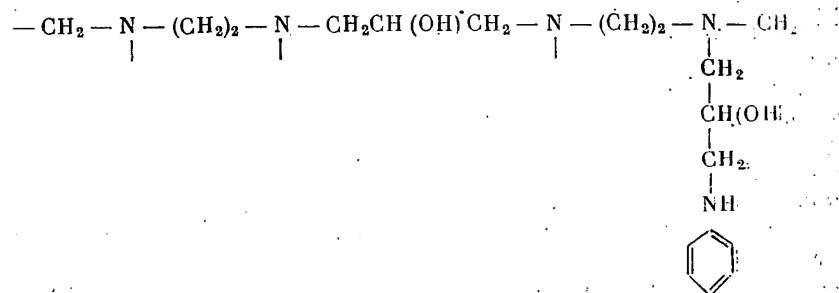


одинаково поглощают катионы. Анионит АН-2Ф, содержащий вторичные и третичные аминогруппы, поглощает Cu^{2+} из 0,05 N раствора CuSO_4 в кислой среде (0,05N) всего 0,69 мг-экв/г, а

ЭДЭ-10П, содержащая вторичные, третичные и четвертичные аминогруппы и имеющая строение

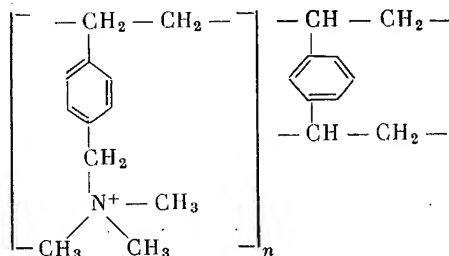


в этих же условиях поглощает Cu^{2+} 1,3 мг-экв/г. Анионит АВ-16, элементарное звено которого имеет строение



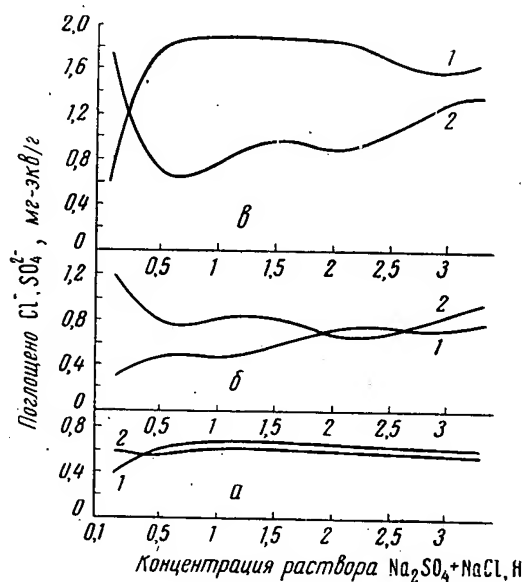
совершенно не сорбирует в тех же условиях Cu^{2+} , несмотря на то, что он содержит третичные аминогруппы. Эти опыты показывают, что от расположения активных групп и влияния разноименных активных групп между собой в каркасе полимера зависит как характер поглощения ионов, так и осуществление ионообмена и вторичных процессов между твердой и жидкой фазами.

Взаимосвязь между структурой и свойствами обменивающихся ионов и влияние разноименных активных групп также видно [5] из результатов, полученных при поглощении SO_4^{2-} и Cl^- из смесей растворов Na_2SO_4 и NaCl различных концентраций (0,1 — 3N) анионитом АВ-17, имеющим элементарную ячейку



а также ЭДЭ-10П и АВ-16; в процессе ионообмена принимали участие только активные группы четвертичного аммониевого основания.

Из рисунка видно, что поглощение SO_4^{2-} и Cl^- ОН-анионитами, значительно различающимися по своему строению и содержанию активных групп, протекает по-разному. Анионит АВ-17



Поглощение SO_4^{2-} и Cl^- анионитами

а — ЭДЭ-10П, б — АВ-16, в — АВ-17. 1 — Cl^- , 2 — SO_4^{2-}

в области концентраций от 0,1 до 0,5 N поглощает 1,78 мг-экв/л SO_4^{2-} , а Cl^- только 0,61 мг-экв/л. При концентрации растворов от 0,5 до 2 N поглощается Cl^- больше, чем SO_4^{2-} , а при концентрации выше 2N поглощение Cl^- несколько падает и незначительно повышается сорбция SO_4^{2-} .

При концентрации растворов от 0,1 до 0,5 N SO_4^{2-} сорбируется на ЭДЭ-10 больше, чем Cl^- , а при концентрациях от 0,5 до 4 N поглощается несколько больше Cl^- чем SO_4^{2-} . Из рисунка также видно, что поглощение ионов Cl^- и SO_4^{2-} анионитами АВ-17 и АВ-16 в отдельных точках равнообменной емкости этих анионитов по активным группам четвертичных аммонийных оснований.

Различное течение процесса поглощения SO_4^{2-} и Cl^- из растворов Na_2SO_4 и NaCl может быть объяснено: 1) влиянием активных групп, не принимающих участия в процессе ионообмена, но входящих в структуру ионита (АВ-16, ЭДЭ-10П), 2) числом поперечных связей и близостью разноименных активных групп друг к другу в структуре ионита и их взаимодействием; 3) свойствами растворов, которые в значительной мере влияют на процесс перераспределения ионов, но не влияют на общую обменную емкость ионита.

На основании этих исследований можно сделать вывод, что течение ионообменных процессов определяется расположением активных групп, степенью их диссоциации, химическими свойствами вещества, образующего поперечные связи, и химическим сродством обменивающихся ионов к активным группам; необходимо учитывать также и другие структурные факторы.

Литература

1. К. М. Салдадзе, Е. А. Божевальнов, Коллоидн. ж. 16, 387, 1954.
2. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1959, стр. 56.
3. К. М. Салдадзе. В сб. «Исследования в области ионообменной хроматографии», Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 38.
4. К. М. Салдадзе, З. Г. Демантерик, З. В. Климова. Там же, стр. 48.
5. К. М. Салдадзе, Е. Н. Федотова. Сб. «Исследования в области хроматографии», Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 39.

Summary

The effect of the number of cross links in polymers on the ion exchange process has been investigated, assuming the exchanger to be a polyelectrolyte. Increase in the number of cross links (divinylbenzene (DVB) content from 2 to 16%) has been found to cause no change in the character of the adsorption both in homo-valent as well as hetero-valent exchange. The processes obey the law of mass action regardless of whether contact is made between a polymer with varying DVB content and solutions of constant concentration or between one with constant DVB content and variously diluted solutions. With change in the crosslinking agent content of the polymer the selectivity of ionic adsorption, determined by the property and size of the exchanging ions, varies. Changes in the number and arrangement of active groups in

the polymer network have different effects on the ion exchange processes; namely.

a) increase in the amount of active groups without marked changes in the swelling properties of the resin has no noticeable effect on the ion exchange processes, but as the concentration of active groups is increased with simultaneous increase in the specific volume of the resin considerable change in the selectivity of the ions being adsorbed takes place during the ion exchange process;

b) with varying arrangement of the same active groups in the network of the ion exchanger, if different cross agents are used in its synthesis, its properties change, depending upon the medium in which the exchange is taking place.

For example, the exchanger EDE-IOP synthesized on the basis of polyethylenepolyamine and epichlorohydrin may be considered to have practically only secondary and tertiary amine groups if one neglects a small amount of active groups of the quaternary ammonium bases. This exchanger adsorbs the anions of acids (H_2SO_4 and HCl) in acid medium and possesses a total exchange capacity of 10.5 mg. eq./g. From a neutral medium (0.1N solution $NaCl$) it adsorbs about 0.95 mg. eq./g Cl^- . On contact of the OH form of the resin with 0.1N $CuSO_4$ and 0.02N H_2SO_4 it adsorbs 6.08 mg. eq./g SO_4^{2-} and 5.75 mg. eq./g Cu^{2+} and on contact with 0.1N $ZnCl_2$, 6.2 mg. eq./g. Cl^- and 5.92 mg. eq./g. Zn^{2+} .

Under the same conditions the exchanger AN-2F synthesized from phenol, polyethylenepolyamines and formaldehyde and containing active $\equiv N$ and $=NH$ groups practically adsorbs no copper.

The capacity for $CuSO_4$ adsorption by the anion exchanger EDE-10p is not due to simple molecular sorption taking place with various exchangers on contact with acid and salt solutions. In this case, as has been demonstrated, complex compounds such as $(R_2NH)_2Me(H_2O)_2/X_2$ and $(R_3N)_2Me(H_2O)_2/X_2$ are formed.

Such complexes are not formed by other anion exchangers containing secondary and tertiary amino groups.

Résumé

On a étudié l'influence des quantités des liaisons transversales dans les polymères sur le processus d'échange d'ions en admettant que l'échangeur d'ions est un polyélectrolyte.

On a établi que le caractère d'adsorption à l'échange d'ions équivalents ainsi qu'à l'échange d'ions à valences différentes restait sans changement à cause de l'augmentation de quantité des liaisons transversales (la teneur en divinylbenzène (DVB) de 2 à 16%) dans l'échangeur d'ions.

Ces processus sont soumis à la «loi de des masses agissantes» indépendamment de ce, si le contact du polymère (à teneur différente en DVB) a lieu avec des solutions à concentration constante ou de l'ionite (à teneur constante en DVB) avec des solutions différemment diluées.

Au fur et à mesure de changement de la teneur en cross-agent de la composition d'ionite on observe le changement de la sélectivité d'adsorption d'ions due aux propriétés et dimensions d'ions échangeants.

Le changement du nombre et de la dispositions des groupes actifs dans la carcasse du polymère influe d'une manière différente sur le processus d'échange d'ions:

a) L'augmentation du nombre des groupes actifs dans la composition d'ionite sans changement sensible de son gonflement n'exerce pas l'influence considérable sur les processus d'échange d'ions. Si l'augmentation de concentration des groupes actifs, est suivie par l'augmentation du volume spécifique de la résine, la sélectivité d'ions adsorbés est fortement changée durant le processus d'échange d'ions.

b) Dans le cas de disposition des groupes actifs de même nom en carcasse d'ionite ses propriétés changent selon le milieu au processus d'échange d'ions, si l'on emploie divers cross-agents pour obtenir le polymère. Par exemple, l'anionite obtenu à base de polyéthylène-polyamine et épichlorhydrine contient essentiellement les groupes aminés secondaires et tertiaires (si négliger un certain nombre des groupes actifs des bases d'ammonium quaternaires).

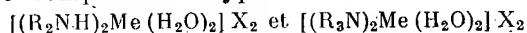
Cet échangeur d'ions adsorbe du milieu acide les anions d'acides (H_2SO_4 ou HCl); sa capacité complète d'échange est de 10,5 mg équiv/g.

Il adsorbe du milieu neutre (à partir de $NaCl$ N/10) environ 0,95 mg équiv/g Cl^- . Au moment du contact d' OH^- -forme de cet anionite avec de $CuSO_4$ N/10 et H_2SO_4 0,02 N il adsorbe 6,08 mg équiv./g SO_4 et 5,75 mg équiv./g de Cu^{2+} et durant le contact de $ZnCl_2$ N/10 il adsorbe 6,2 mg équiv/g Cl^- et 5,92 mg équiv/g de Zn^{2+} .

L'anionite AN-2F obtenu à partir de phénol, polyéthylène-polyamines et aldéhyde formique, et ayant les groupes actifs $\equiv N$; $=NH$ aux mêmes conditions pratiquement n'adsorbe pas Cu .

L'adsorptivité d'anionite EDE = IOP relative à $CuSO_4$ est conditionnée non par simple sorption moléculaire qui a lieu sur divers ionites pendant le contact des solutions, acides et sels.

Ici comme on prouvé par suite de réaction chimique se forme un composé complexe du type:



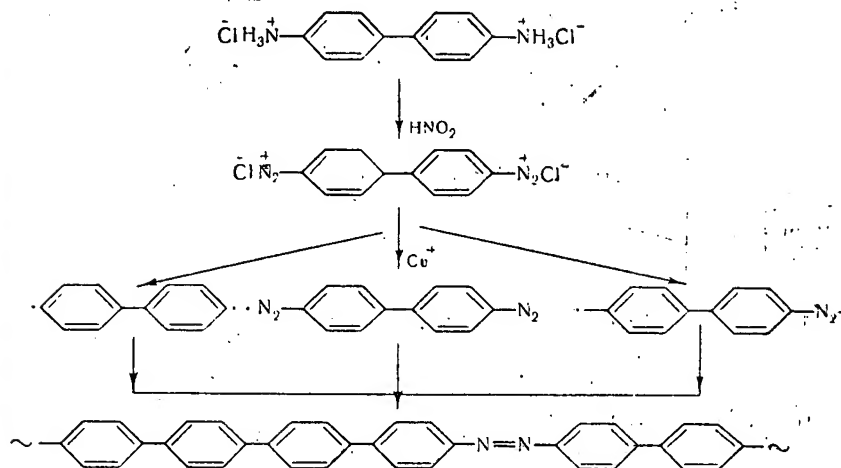
D'autres anionite qui contiennent les groupes aminés secondaires et tertiaires ne forment pas de complexes pareils.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Берлин, В. И. Диогонький, В. И. Парини
(СССР)

За последние 10 лет начал проявляться интерес к линейным полифениленам. От таких соединений, обладающих непрерывной цепью сопряжения, можно было бы ожидать высокой теплостойкости, а также повышенной проводимости [1—3].

Опубликование лишь небольшого числа работ, посвященных линейным полифениленам, можно объяснить трудностями их исследования. Для получения полифениленов и их производных были использованы реакции Вюрца — Фиттига [4, 5] и Ульмана [6—8], а также синтез Гриньяра [9]. Перечисленные методы мало применимы для развития синтеза замещенных полифениленов, содержащих различные функциональные группы. Мы попытались использовать для этой цели реакцию разложения бисдiazониев солями одновалентной меди [10], показанную на схеме.



Наличие наряду с чисто углеводородными радикалами диазорадикалов приводит к частичному включению азогрупп в полимерную цепь. Мягкие условия реакции (температура не выше 10°) должны свести к минимуму разветвления цепи, отмеченные при получении полифениленов по реакциям Ульмана и, особенно, Вюрца — Фиттига. Эти же мягкие условия позволяют сохранить в неприкосновенности почти любые функциональные группы, присутствующие в исходных веществах и получить ряд производных линейных ароматических полимеров.

Полимеры указанного типа были получены нами прежде всего из бензидина (полимеры I) и бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты (полимеры II). Для разложения бисдiazониев употребляли эквивалентное количество Cu^+ в аммиачном растворе. Был испробован различный порядок смешения реагирующих веществ; прибавляли как раствор меди к диазораствору, так и диазораствор к раствору меди. Полученные продукты представляли собой порошки цветом от оранжевого до коричневого, растворимые в H_2SO_4 с сине-лиловой окраской растворов и плохо растворимые в органических растворителях. Каждый полимер был разделен на 2 фракции: I — на фракции растворимую и нерастворимую в бензоле, II — на фракции растворимую и нерастворимую в ацетоне.

Результаты элементарного анализа некоторых из полученных продуктов, приведенные в табл. 1, показывают, что ни в одном случае не было достигнуто полного удаления азота и что состав продуктов может быть представлен формулой

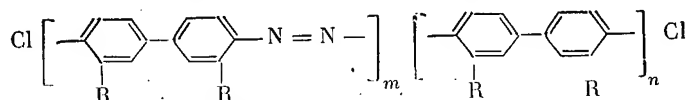


Таблица 1

Элементарный состав полимеров I и II

Полимер	R	Порядок смешения	Состав, %					
			C	H	N	Cl	Σ	O
I	H	Диазо \rightarrow Cu^+ . .	80,40	4,35	7,63	4,15	96,53	
		$\text{Cu}^+ \rightarrow$ диазо . .	76,53	4,21	4,76	13,58	99,08	
II	CO_2H	Диазо \rightarrow Cu^+ . .	65,85	3,28	2,06	3,54	74,85	25,15
		$\text{Cu}^+ \rightarrow$ диазо . .	60,40	3,97	1,88	10,71	76,96	23,04

Влияние карбоксила, находящегося в орто-положении к диазо-группе, приводит к значительно более полному удалению азота, что соответствует имеющимся литературным данным.

Хлор, по-видимому, образует концевые группы. Это подтверждается результатами анализа различных фракций полимеров: фракции, нерастворимые в бензоле и ацетоне, обладающие большим молекулярным весом, всегда содержат меньше хлора, чем растворимые фракции тех же образцов. Пример такого распределения хлора по фракциям показан в табл. 2.

Таблица 2

Состав полимеров I и II по фракциям

Полимер	Фракция	Состав, %			
		C	H	N	Cl
I	Растворимая в C_6H_6	76,38	4,07	2,72	16,76
	Нерастворимая в C_6H_6	78,64	4,33	5,50	10,30
II	Растворимая в $(CH_3)_2CO$	62,02	4,20	2,44	7,71
	Нерастворимая в $(CH_3)_2CO$	62,70	3,63	3,34	6,39

Интересно, что в сравнимых случаях уменьшение содержания хлора сопровождается увеличением содержания азота.

Очевидно, что с ростом цепи отщепление азота, входящего в цепь сопряжения, затрудняется.

Порядок прибавления влияет на содержание хлора в конечном продукте. При восстановлении соли диазония в щелочной среде, в присутствии избытка восстановителя, образуются более высокомолекулярные продукты.

Судя по данным анализов для полимера I на одну азогруппу приходится в среднем 4—6 бензольных ядер и на 6—20 бензольных ядер 2 атома хлора. Для полимера II на одну азогруппу приходится 6—10 бензольных ядер и на 5—16 бензольных ядер 2 атома хлора.

Потенциометрическим титрованием установлено, что в полимере II присутствует 35,0% карбоксильных групп. Средний молекулярный вес нерастворимой в ацетоне фракции полимера II оказался равным 3000, молекулярный вес растворимой в бензоле фракции полимера 1700. Таким образом среднее число бензольных ядер в молекулах фракции полимера II нерастворимой в ацетоне, должно достигать 23—24. Образцы, содержащие

меньшее количество хлора, должны обладать соответственно большим молекулярным весом.

Характеристическая вязкость образцов с наименьшим содержанием хлора составляла около 0,1.

Кривые зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 1) дают аномальные подъемы.

Подобный аномальный ход кривых вязкости для растворов полифениленов уже отмечали ранее. Аномалия вязкости пред-

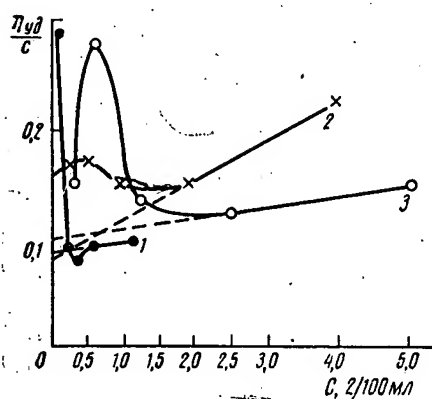


Рис. 1. Кривые вязкости растворов полимеров.

1 — раствор полимера I; 2 — раствор полимера II; 3 — раствор полимера II в диметилформамиде

положительно объясняется взаимодействием между стержнеобразными молекулами полимеров, приводящим при относительно больших концентрациях к образованию ассоциатов, располагающихся по ходу течения жидкости в капилляре. При малых концентрациях молекулы располагаются хаотически, что ведет к резкому повышению приведенной вязкости. Меньший эффект аномалии вязкости для образцов полимера II может быть связан с выходом бензольных ядер из копланарного состояния и большим отклонением молекул этого полимера от формы идеального

стержня. Аналогично выглядят кривые вязкости для различных фракций полимеров (рис. 2).

Теплостойкость полученных веществ оценивали по потере в весе при повышенных температурах. Для полимера I потеря в весе за 1,5 часа при 300° составляла 3,9%, при 350° за то же время 17%, сильное разложение наступало при 450° . Для различных образцов полимера II потери в весе за 1 час при 450° составляли от 28 до 42%. По прошествии 1—1,5 часа дальнейшая выдержка при той же температуре не ведет к дополнительной потере веса.

Значительные потери в весе для полимера II объясняются декарбоксилированием. Все растворимые в бензоле или ацетоне фракции размягчались при повышенных температурах. Для разных образцов размягчение происходило в интервале температур $154-275^\circ$.

Спектры поглощения в инфракрасной области полимера I указывают на пара-замещение в ароматическом ядре, а также, что связь между бензольными ядрами близка к двойной, т. е. что структура цепи близка к хиноидной. Для полимера II этого, естественно, не наблюдается. В этом отношении с полимером II сходен полимер, полученный из 3,3'-диметилбензидина.

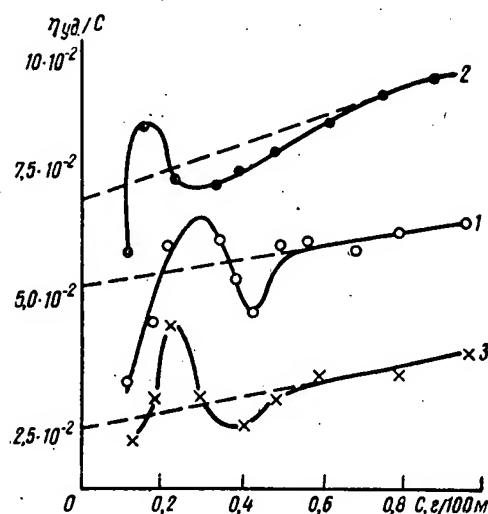


Рис. 2. Кривые вязкости растворов фракций полимера I (в H_2SO_4).

1 — нефракционированный полимер; 2 — фракция, нерастворимая в бензоле; 3 — фракция, растворимая в бензоле.

Спектры ЭПР различных образцов полимеров показали узкие сигналы без сверхтонкой структуры с g -фактором, близким к 2. Концентрация неспаренных электронов составляла 10^{18} — 10^{19} на 1 г вещества. Медная соль полимера II дала широкий, в несколько сотен эрстедов, асимметричный сигнал, свойственный трехмерным сеткам с полярными группами. Появление такого сигнала может служить указанием на образование внутрикомплексных структур.

Измерения магнитной восприимчивости полимеров I и II указали на наличие парамагнетизма с χ порядка 1 — $1,5 \cdot 10^{-6}$ на 1 г вещества.

Все полученные полимеры обладали проводимостью в пределах 10^{13} — 10^{16} $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20° с F порядка 20 — 30 ккал и σ_0 не выше 10^6 $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. практически не являлись полупроводниками.

Исследования спектров ЭПР и магнитной восприимчивости говорит о наличии в описанных нами веществах свободных радикалов, что, в свою очередь, служит дополнительным подтверждением радикального характера реакции.

Получение сравнительно низкомолекулярных веществ мы объясняем следующим образом. С ростом полифениленовой цепочки увеличивается стабильность радикала (бирадикала) вследствие увеличения степени делокализации электронов по цепи сопряжения и веса хиноидной структуры. В пределе образуется радикал, не способный к дальнейшему росту в условиях данной реакции.

Такие неактивные бирадикалы образуются особенно легко при наличии непрерывной системы сопряженных связей между неспаренными электронами. В нашем случае возникновение подобных относительно коротких бирадикальных блоков весьма вероятно.

Судя по ИК-спектрам полученные вещества, по-видимому, совсем не имеют или имеют весьма мало разветвлений. Структура таких стержневых многоядерных молекул должна быть близкой к хиноидной с возможным существованием как концевых атомов хлора, так и неспаренных электронов.

Расчет молекулярного веса по концевым группам приводит к значениям в 1,5—2,5 раза меньшим, чем найденные изопиестическим методом, что подтверждает наличие ассоциации в растворах. В гораздо большей степени образование ассоциатов, видимо, происходит в твердом состоянии. Сопоставление величины молекулярного веса с концентрацией неспаренных электронов в твердом веществе показывает, что один неспаренный электрон, определяемый методом ЭПР приходится на десятки или сотни молекул. Этот факт, обнаруженный и для других полимерных сопряженных систем, мы ставим в прямую связь с возможным образованием из бирадикальных молекул ассоциатов, в которых в большой мере происходит взаимная компенсация спинов.

Изложенные нами соображения подтверждаются и тем, что при нагревании растворимой в бензоле фракции полимера I с п-диэтилбензолом до 200° образуется черный неплавкий и нерастворимый продукт.

Мы предположительно рассматриваем это вещество как трехмерный полимер, образовавшийся в результате блок-привитой сополимеризации термически активированных бирадикалов с бифункциональным реагентом. Взаимодействие такого типа может открыть широкие возможности использования малоактивных бирадикалов.

Литература

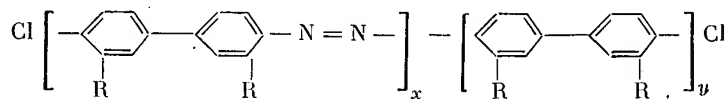
1. H. Mark, Proc Symps. Role of solid state phenomena in electric circuits, 7, 125, 1959.
2. J. Bohrer, Trans. Acad. Sci. ser, II, 20, № 5, 367, 1958.
3. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. Высш. учебн. завед. Химия и хим. технология, 1, 122, 1958.
4. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
5. G. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.
6. Т. Кусега, Доклад на конференции по высокомолекулярным соединениям, Прага, 1957.
7. S. Glaesson, R. Gehm, W. Kerk, Makromolek. Chem., 7, 46, 1951.
8. M. Hellmon, A. Bilbo, W. Pummer, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3650, 1955.
9. W. Kern, R. Cehm, M. Seibel, Makromolek. Chem., 15, 170, 1955.
10. А. А. Берлин, В. П. Парини. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1674.

Summary

Multinuclear aromatic compounds are distinguished by considerable thermostability. In a number of cases they have been shown to be endowed with semiconductor properties. In view of this the development of a method of synthesis and investigation of aromatic polymers with a common system of conjugated bonds has both theoretical and practical interest.

Such substances have been synthesized by the authors on decomposing bisdiazoo compounds by an ammoniacal solution of univalent copper, and also on decomposition of bisnitrosoacetates. In particular, 4,4'-bisdiazobiphenyl, 4,4'-bisdiazobitolyl, 4,4'-bisdiazobiphenyldicarbonyl 3,3'-acid and benzidine N,N' bisnitroso acetate were employed.

On decomposition of the bisdiazoo compounds a powder of orange to brown color was formed, soluble in concentrated sulfuric acid and insoluble in most organic solvents. Analysis showed it to probably possess the composition:



where R=H, COOH or CH₃.

On the average one azo group is present for each 4—10 benzene rings and 2 chlorine atoms for each 10—20 rings.

The mean molecular weight determined for one of the carboxylated polymer specimens was found to be 3000. On heating to 400° the polymer decarboxylates. At 450° decomposition sets in.

Viscosity curves of solutions in $c \frac{n_{sp}}{c}$ coordinates exhibit an anomalous rise within the limits $c = 0.1-1\%$.

The concentration of unpaired electrons in the polymers was shown by the electron resonance method to be $\sim 10^{19}$ g. Heating the substances leads to an increase in concentration of unpaired electrons by 1—2 magnitudes.

The spectra and X-ray diagrams of the substances were obtained. Evidently the formation of polymers from bis-diazo compounds is of a radical nature, leading to the formation of stable radicals of low activity. Low molecular fractions isolated from the polymers are fusible and soluble in benzene. They are capable of reacting with diethynylbenzene with the formation of non-melting and insoluble thermostable products.

Carboxylated polymers form salts with transition elements, that evidently are of the nature of intra-complex compounds with intermolecular crosslinkage.

Products of the decomposition of benzidine bisnitrosoacetate are in general similar to those resulting from bisdiazodiphenyl, but contain less unpaired electrons.

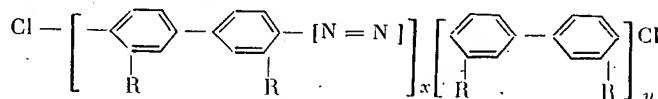
Résumé

Les aromatiques polynucléaires se distinguent par une haute stabilité thermique; en certains cas leurs propriétés ont été établies. A cette occasion le développement des procédés de la synthèse et l'étude des polymères aromatiques ayant le système unique des liaisons conjuguées est intéressant du point de vue théorique comme pratique.

Des composés pareilles ont été obtenus par les auteurs moyennant la décomposition des bisdiazotiques par la solution ammoniacale du cuivre monovalent ainsi que moyennant la décomposition des bisnitrosoacétates. En particulier on a appliqué le 4,4'-bisdiazobiphényl, 4,4'-bisdiazobitolyl, 4,4'-acide bisdiazobiphényl-dicarbonique-3,3 et N,N'-bisnitrosoacétate de benzidine.

A la suite de la décomposition des bis-diazoïques ont été obtenues des substances en forme de poudre, colorées d'orange à brun, solubles en acide sulfurique concentré et peu solubles

dans la plupart des solvants organiques. Les analyses donnent une composition probable:



ou R=H, $-\text{COOH}$ ou $-\text{CH}_3$.

En moyen, il y a un groupe $-\text{azo}$ par 4-10 noyaux de benzol, et 2 atomes de chlore par 10-20 noyaux.

Le poids moléculaire moyen, déterminé pour l'un des échantillons de polymère carboxylé a été trouvé 3000. Etant chauffé jusqu'à la température de 400° ce polymère est décarboxylé. A la température de 450° une décomposition des polymères se produit.

Les courbes de viscosité avec les coordonnées $C_1 \frac{\eta_{sp}}{C}$ donnent la montée anormale aux environs 0,1-1%.

Par une méthode de résonance paramagnétique électronique on a montré que la concentration d'électrons libres dans les polymères obtenus atteint $\sim 10^{19}$ par gramme de substance. Le chauffage des substances cause l'accroissement de la concentration d'électrons libres de 1-2 ordres.

On a préparé des spectres et radiogrammes des substances produites. Il paraît que la réaction de formation des polymères à partir des bisdiazotiques a un caractère radical et aboutit à la formation des radicaux stables ayant une faible réactivité. Les fractions à bas poids moléculaire séparées des polymères, étant fusibles et solubles en benzol, sont susceptibles à réagir avec le diéthynilbenzol en donnant les produits infusibles et insolubles, stables à chaud.

Le polymère carboxylé forme avec les métaux transitifs les sels résistant à la chaleur, qui porteraient le caractère des composés intracomplexes ayant une réticulation intramoléculaire des chaînes.

Les substances obtenues par la décomposition de bisnitroso-acétate de benzidine, en gros, sont analogues à celles obtenues à partir du bisdiazobiphényle mais comportent moins des électrons libres.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

*Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина,
С. Б. Макарова, Г. З. Нефедова,
Лу Сянь-жао*
(СССР)

Модифицирование свойств полимерных соединений путем их химического превращения находит все большее применение. Использование этого способа модифицирования свойств нерастворимых полимеров или сополимеров требует в каждом отдельном случае нахождения особых условий, обеспечивающих наиболее высокую степень их химического превращения.

Введение в состав нерастворимых сополимеров, содержащих ароматические звенья, функциональных или ионогенных групп, облегчается предварительным хлорметилированием этих сополимеров. Нами разработаны условия хлорметилирования сополимеров стирола и винилнафталина с применением реакции Блана [1]. Однако для достижения наиболее высокой степени превращения реакцию необходимо проводить в среде хлорпроизводных углеводородов, вызывающих набухание сополимера, таких как ди- или тетрачлорэтан. Реагентами служат параформ и хлористый водород, катализатором — хлористый цинк. Степень хлорметилирования заметно возрастает пока молярное соотношение параформа и звеньев стирола сополимера в реакционной смеси не достигнет 2 : 1; дальнейшее увеличение количества параформа не оказывает влияния на степень превращения сополимера (рис. 1, а). В присутствии 75—80% катализатора от весового количества ароматического компонента в сополимере и при температуре реакции 60—65° содержание хлора в сополимере нарастает в течение первых 6—8 часов пропускания хлористого водорода, а затем начинает падать (рис. 1, б). Такое протекание реакции можно объяснить повышением скорости межмолекулярного взаимодействия с увеличением содержания хлора в сополимере. Чем ниже концентрация звеньев стирола в сополимере, тем меньше

вероятность взаимодействия хлорметильных групп с фенильными группами соседних цепей и тем выше степень хлорметилирования. Это положение было нами установлено на примере

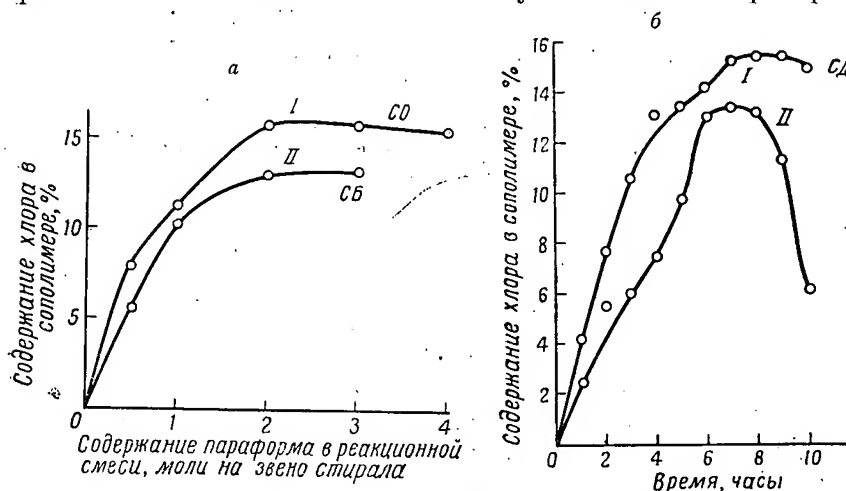


Рис. 1. а — Влияние содержания параформа (в молях на моль звена стирола) на степень хлорметилирования. б. — Влияние продолжительности реакции на процесс хлорметилирования.

I—сополимер стирола и дивинилбензола (CD); II—сополимер стирола и дивинила (CB)

реакции хлорметилирования сополимеров стирола и дивинила, содержащих различное количество звеньев стирол (табл. 1).

Таблица 1

Хлорметилирование сополимеров стирола и дивинила

Содержание звеньев стирола в сополимере, %	Содержание хлора после хлорметилирования, %	Степень хлорметилирования, % от теорет.
30	6,5	94,5
50	10,2	89,0
60	11,0	80,5
85	13,5	74,0

Степень хлорметилирования сополимера стирола и дивинилбензола (CD), набухающего в дихлорэтано на 160%, обычно более низкая, чем степень хлорметилирования сополимера винилнафталина и дивинилбензола (ВД), набухающего в ди-

хлорэтана на 110%, и сополимеров стирола и диаллилмалеината (СМ) и стирола и этиленгликольдиметакрилата (СГМ) (см. табл. 2).

Таблица 2

Хлорметилирование сополимеров стирола

Наименование сополимера	Содержание хлора после хлорметилирования, %	Степень хлорметилирования, % от теории
СД	15,3	73,0
ВД	14,8	85,5
СМ	17,2	91,0
СГМ	15,0	81,0

Хлорметилированные сополимеры стирола использованы нами для получения аммониевых, сульфониевых и фосфониевых оснований.

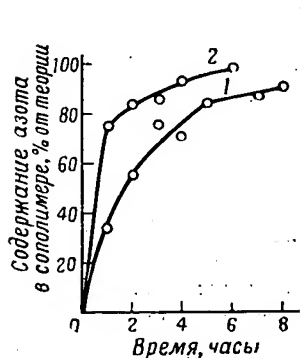


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции на процесс аминирования
1 — аминирование при 50°
2 — аминирование при 100°

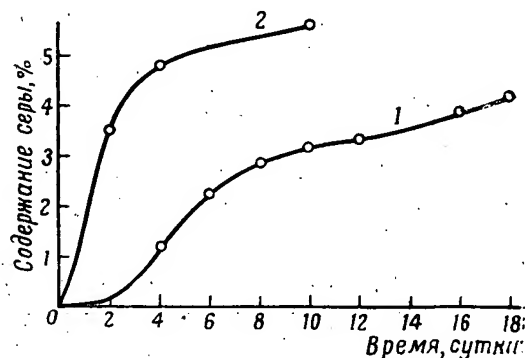
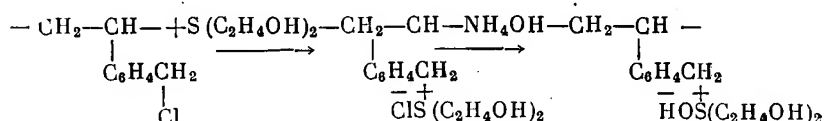


Рис. 3. Скорость реакции замещения хлора на тиодиэтиленгликоль
1 — реакция при 20°, 2 — реакция при 50°

Аминированием в избытке третичного амина можно заместить в хлорметилированном сополимере все атомы хлора. Так, при действии на хлорметилированный СД, содержащий 15,3% хлора, триэтанол амином (3 моля на каждое хлорметилированное звено сополимера) при 50° удастся за 9 час. заместить 93% хлора; при 100° — полное замещение хлора наблюдается через 6 час. (рис. 2). Обработкой аминированного сополимера

раствором аммиака получено четвертичное аммониевое основание (АСД), в котором содержится 4,2% азота и основность которого составляет 2,7 *мэкв/г*.

Сульфониевое основание получено замещением атомов хлора в хлорметилированном СД на тиодиэтиленгликоль:



Скорость реакции замещения хлора на тиодиэтиленгликоль в сильной степени зависит от температуры и заметно возрастает уже с переходом от 20° к 50° (рис. 3). Превращение сульфониевой соли в основание требует длительной обработки раствором аммиака. Содержание серы в сульфониевом основании достигает 5,6%, что соответствует 66%-ному замещению хлора. Основность сополимера, определенная титрованием, не отвечает содержанию в нем серы. Для образцов, сульфонированных при 20°, она соответствует содержанию серы, равному 58%; для образцов, сульфонированных при 50°—29%. При повторных переводах соли в основание величина основности не меняется.

Нерастворимое полимерное фосфониевое основание было нами получено действием трифенилфосфина на хлорметилированный сополимер СД при 80° в присутствии хлористого алюминия. За 60 час. нагревания удается достигнуть 32%-ной степени замещения хлора на группы трифенилфосфина. После разрушения промежуточного комплекса и обработки сополимера раствором аммиака полимерное фосфониевое основание имеет

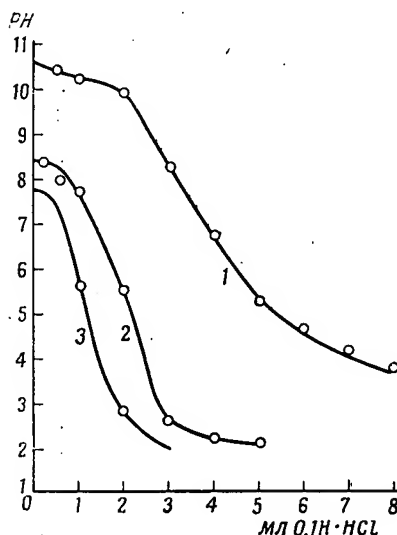
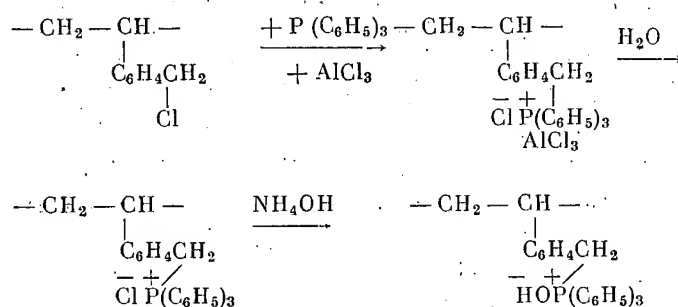


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования

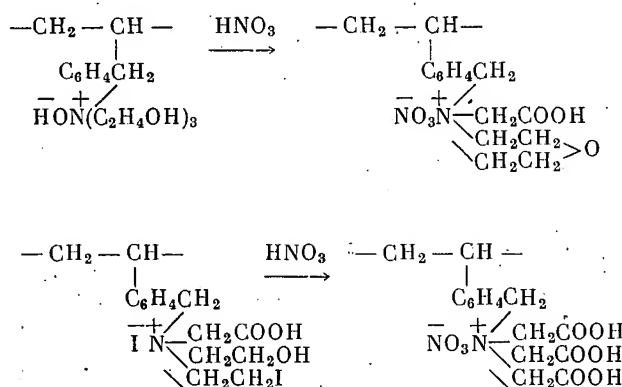
- 1 — Четвертичное аммониевое основание;
- 2 — Четвертичное фосфониевое основание;
- 3 — Четвертичное сульфониевое основание

основность равную 0,65 *мэкв/г*:



Сопоставление кривых потенциометрического титрования (рис. 4) указывает на принадлежность всех исследованных сополимеров к группе сильных монофункциональных оснований.

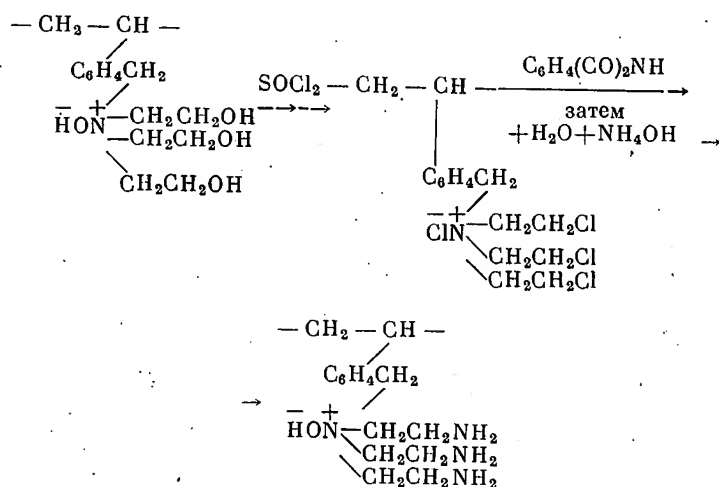
Замещение хлора в хлорметилированных сополимерах на триэтанолламин позволило осуществить дальнейшие химические превращения сополимера для придания ему свойств комплексообразователя. С этой целью триэтанолламинная группа в сополимере была нами превращена в группу нитрилтриуксусной кислоты [2] или в группу триаминотриэтиламина. В первом случае мы остановились на следующей схеме химического превращения:



Вне зависимости от выбора окислителя степень окисления этанольных групп составляет 30—60% от теории. Окисление азотной кислотой ($\alpha=1,345$) при 70—80° сопровождается наименьшим отщеплением аминогрупп (падение содержания азота достигает 22%). Сопоставление кислотного числа продук-

тов окисления (2,36 *мэв/г*) и основности (2,08 *мэв/г*) показывает, что преимущественно окисляется по одной этанольной группе в звене. Возможно, что вторые две образуют между собой простую эфирную связь, для разрушения которой сополимер обрабатывают иодистоводородной кислотой. После такой обработки повторное окисление сополимера при тех же условиях дает продукт, содержащий 2,35% азота; основность его составляет 1,5 *мэв/г* и кислотное число 4,18 *мэв/г*. Следовательно 93% этанольных групп в нем окислены до карбоксильных. Применяя более мягкие условия на обеих стадиях окисления удается сохранить исходное содержание азота в сополимере, но степень окисления составляет 80%, т. е., в среднем окисляется по 2,4 этанольных групп в звене.

Второй полимерный комплексон получен нами по следующей схеме, обеспечивающей наиболее высокую степень превращения:



Замещение гидроксильных групп на галоид проводили смесью бромистого калия и серной кислоты (замещено 19%), трехбромистым фосфором (замещено 26%), пятихлористым фосфором (замещено 57%) и тионилхлоридом в присутствии пиридина (замещено 96%). При действии тионилхлорида на сополимер, набухший в хлороформе, падения содержания азота не наблюдается. Замещение атомов хлора на первичные аминогруппы действием гексаметиленetetрамина дает степень превращения до 46%. Нагреванием сополимера, набухшего в ксилоле, с фталимидом калия можно достигнуть степени замещения равной 89%.

Сферическая форма прочных стекловидных гранул полимерного аммониевого основания (например АСД) и их высокая набухаемость создают благоприятные условия для полимеризации винильных производных внутри гранул сетчатого сополимера. Исследованиями Хэтча, Диллона и Смита [3] установлено, что полимеризация метакриловой кислоты в гранулах сополимера типа АСД приводит к образованию нерастворимой системы, состоящей из сетчатого сополимера и макромолекул линейного полимера, «запутавшихся» в нем. Однако нерастворимость такой системы можно объяснить и взаимодействием аминогрупп сетчатого сополимера с кислотными группами линейного полимера. Поэтому представляло интерес проверить возможность образования нерастворимой, но набухающей системы сополимер — полимер, содержащей однокислотные ионогенные группы. Для этого гранулы АСД (основность 2,7 *мэв/г*, содержание азота 4,2%, набухаемость в воде 70%) выдерживали в солянокислом растворе метилвинилпиридина в присутствии инициатора. После максимального набухания гранулы извлекали из раствора, выдерживали в ампулах при 20° и затем при 70°. После тщательной экстракции разбавленной соляной кислотой и затем ацетоном сополимер имел следующие свойства: основность 5,1 *мэв/г*, содержание азота 5,56%, набухаемость в воде 110%; следовательно, содержание метилвинилпиридина в сополимере равно 265 *мг/г* полимера.

Невозможность извлечь подиметилвинилпиридин из столь сильно набухающей системы заставило нас проверить эти наблюдения, для чего мы полимеризовали натриевую соль метакриловой кислоты (ПМК) и натриевую соль винилсульфокислоты (ПВК) в гранулах сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола (СДВ). Результаты исследований систем сополимер—полимер, проведенных после длительной экстракции растворимых фракций, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства сополимеров

Система сополимер — полимер	Кислотное число, <i>мэв/г</i>		Набухание в воде, %		Содержание полимера в СДВ, <i>мг/г</i>
	СДВ	СДВ — полимер	СДВ	СДВ — полимер	
СДВ — ПМК	4,4	7,0	210	120	198
СДВ — ПВК	4,4	6,15	210	190	212

Повторная экстракция не вызывает изменений в результатах испытания. Полученные данные заставляют нас полагать,

что полимеризация виниловых производных в высоконабухающих сетчатых сополимерах сопровождается прививкой полимера к сополимеру. Метод может быть использован для повышения концентрации ионогенных групп в ионитах

Л и т е р а т у р а

1. M. G. Blanc, Bull. Soc. Chim., [4], 33, 313, 1923.
2. Комплексометрия, Сб. переводов, Госхимиздат, 1958.
3. M. Hatch, J. Dillon, H. Smith. Industr. Engng. Chem., 49, 1842, 1957.

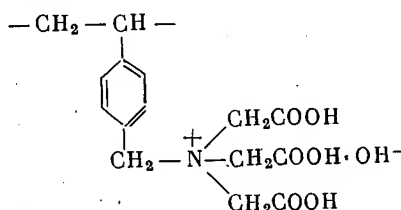
S u m m a r y

With the objective of synthesizing various insoluble polyelectrolytes and complexones, the chemical reactions have been studied of insoluble styrene copolymers (styrene — divinylbenzene or styrene — diallylmaleate) and of copolymers passing into the insoluble state during the synthesis (styrene — divinyl). By substituting the chlorine atom in chloromethylated copolymers for ionogenic and complexonogenic groups new polymer ion exchangers and complexones have been obtained. Chloromethylation of the copolymers was accomplished with the aid of paraformaldehyde and hydrogen chloride in the presence of zinc chloride in dichloroethane medium (copolymer 1). The extent of conversion is determined by the structure and swelling capacity of the polymer and varies between 65 and 95%.

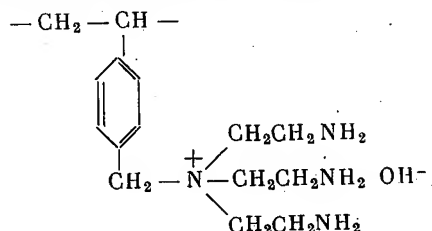
The chlorine atom of copolymer 1 is completely replaced by an amino group under the action of triethanolamine (copolymer 2). The polyelectrolytes formed, possess the properties of quaternary ammonium bases with basicity 2.6—2.9 *mg. eq./g.* The high swelling capacity of copolymers 2 has been utilized for investigating the possibility of polymerizing vinyl derivatives in the copolymer network. The polymerization of α -methylvinylpyridine in copolymer 2 granules leads to a polymer-in-copolymer system containing up to 30% polymer and incapable of separation by extraction. The basicity of such a system attains a value of 5.1 *mg. eq./g.*

The substitution of chlorine in copolymers 1 by phosphine or sulfides gave new insoluble polymer bases of the phosphonium (copolymer 3) or sulfonium (copolymer 4) type. A comparative study has been made of the properties of the ammonium, phosphonium and sulfonium bases.

From copolymer 2 insoluble complexones containing an amino-triacetic acid group



or a β' , β'' , β''' -triaminotriethylamine group



have been obtained.

The instability constants of the Ni^{++} , Cu^{++} , Ca^{++} and Zn^{++} complexes with the insoluble polymeric complexones have been determined.

Résumé

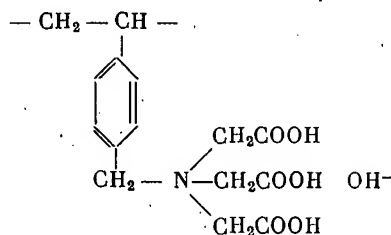
Pour la synthèse de divers polyélectrolytes et complexones insolubles on a étudié les procédés de la conversion chimique des copolymères de styrolène insolubles (du styrolène avec le divinylbenzène et diallylmaléate) et des copolymères, passant en état insoluble au cours du processus de synthèse (du styrolène avec le divinyle). Par la substitution des atomes de chlore dans les copolymères chlorométhylés par les groupes ionogéniques des groupes formant des complexes on a obtenu de nouveaux ionites et complexones polymériques. La chlorométhylation des copolymères est effectuée au moyen du paraformaldéhyde et hydrogène chloré en présence de chlorure de zinc dans le milieu de dichloroéthane (copolymère 1). Le degré de transformation déterminé par la structure du copolymère et par le degré de son gonflement est de 65 à 99%.

Les atomes de chlore dans le copolymère 1 sont complètement substitués par les groupes aminés sous l'action du tri-

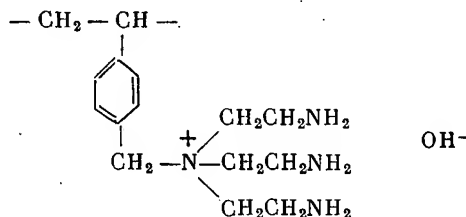
éthanolamine (copolymère 2). Les polyélectrolytes formés ayant la basicité 2,6—2,9 mg-eq./g, possèdent les propriétés des bases ammoniques quaternaires. Le haut degré de gonflement des copolymères 2 a été utilisé pour l'investigation des possibilités de la polymérisation des dérivés de vinyle dans un copolymère réticulaire. Moyennant la polymérisation d' α -méthylvinylepyridine dans des perles du copolymère 2 on a obtenu un système de polymère en copolymère, qui est inséparable par l'extraction et contient jusqu'à moins 30% de polymère. La basicité de ce système atteint à 5.1 mg eq/g.

En substituant du chlore en copolymères 1 aux phosphines ou aux sulfides on a obtenu de nouvelles bases polymériques insolubles, qui présentent les bases insolubles phosphoniques (copolymère 3) ou sulfoniques (copolymère 4). Une comparaison des propriétés des bases polymériques ammoniques, phosphoniques et sulfoniques a été faite.

A partir des copolymères 2 on a obtenu des complexones polymériques qui contiennent les groupes d'acide aminotriacétique



ou les groupes de β' , β'' , β''' — triaminotriéthylamine:



Les constantes de l'instabilité des complexes Ni^{++} , Cu^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} avec les complexones polymériques insolubles ont été déterminées.

25X1

Page Denied

Next 11 Page(s) In Document Denied

THERMAL STABILITY OF STRONG BASE ANION EXCHANGE RESINS

J. Lindeman
(Poland)

Thermal stability of several strong base anion exchange resins industrial and self synthesised types was investigated in aqueous solutions. Changes in nitrogen content, exchange capacity and other physico-chemical properties of polystyrene base anion exchange resins Dowex 1, SMX5, SEX5 as well the anion exchange resin LF from N-methyl-2,6-lutidine have been determined by heating the sample at constant temperatures ranging from 75 to 120°, for longer periods of time in the presence of aqueous media of various pH values (from 3 to 13). The content of free hydroxyl groups in the reaction product was taken in account as the degree of decomposition but not a degradation.

Highest stability is exhibited by the polystyrene base ion exchange resins SMX5 and Dowex 1 in chloride form. Contrary to producers data, the thermal stability of these resins in alkaline media at temperatures up to 85° is satisfactory. The kinetics of decomposition is illustrated by the diagrams, and supposed mechanism on the occurring processes are formulated.

Résumé

Une stabilité thermique en solutions aqueuses de plusieurs résines échangeuses d'anions fortement basiques, type industriel et semi-industriel est étudiée. Au chauffage de divers échantillons des résines de polystyrène SM X 5, SE X 5 ainsi que des résines EF, provenant de N-méthyl-2,6-lutidine, à température constante de 72 à 120° durant une longue période en milieu aqueux

avec les différentes valeurs de pH (de 3 à 13) on a déterminé le changement de la teneur en azote, de la capacité échangeuse et d'autres propriétés physicochimiques. La teneur en groupes hydroxyles des produits de réaction était considérée comme le degré de décomposition mais non comme celui de destruction. Une stabilité la plus forte a été montrée par les résines polystyroléniques SM X 5 et Dowex 1 sous forme de chlorure. En dépit des données des producteurs la stabilité thermique de ces résines en milieu alcalin est satisfaisante jusqu'à la température de 85°. La cinétique de décomposition est illustrée par une diagramme. Un mécanisme des procédés est formulé.

А в т о р е ф е р а т

Исследована термическая устойчивость в водных растворах нескольких сильно основных анионообменных смол промышленного и полупромышленного типа. При нагревании различных образцов полистирольных смол SM X 5, SE X 5, а также смол EF из N-метил-2,6-лутидина при постоянной температуре в пределах 75—120° в течение длительного времени в водной среде с различными величинами pH (от 3 до 13) было определено изменение содержания азота, обменной емкости и других физико-химических свойств. Содержание гидроксильных групп в продуктах реакции учитывалось как степень разложения, но не деструкции. Наибольшую устойчивость проявили полистирольные смолы SM X 5 и Dowex 1 в виде хлорида. Вопреки данным изготовителей, термическая устойчивость этих смол в щелочной среде удовлетворительна вплоть до температуры 85°. Кинетика разложения иллюстрируется диаграммой. Сформулирован механизм процессов.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 21 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

**РАДИАЦИОННЫЙ МЕТОД
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА
С ПОЛИСТИРОЛОМ И ПЕРХЛОРВИНИЛОМ**

Х.У. Усманов, У.Н. Мусеев, Р.С. Тиллаев
(СССР)

За последние годы разработаны новые методы получения привитых и блок-сополимеров, основанные на взаимодействии высокомолекулярных соединений друг с другом или полимера с мономером. Эти сополимеры не только сочетают свойства компонентов, использованных при реакции, но и приобретают новые качества [1—3].

Каргиным и другими советскими учеными механической обработкой синтетического каучука с фенолформальдегидной смолой получен ряд блок-сополимеров [4]. Механизм образования блок- и привитых полимеров при механической обработке Берлин объясняет образованием активных центров или свободных радикалов, инициирующих реакцию [5]. Каргиным, Усмановым и Айходжаевым получены привитые сополимеры на основе целлюлозы, через ее перекисные соединения [6]. Получен также привитый сополимер на основе полистирола и акриловой кислоты [7].

В более поздних работах описываются способы привитой сополимеризации под действием ионизирующих излучений [8, 9]. Существует несколько вариантов облучения для синтеза привитых сополимеров [10—13]. Под действием ионизирующих излучений получены привитые сополимеры полиэтилена с акрилонитрилом с метилметакрилатом [14]. Нами был получен привитый сополимер натурального каучука с хлористым винилом [15]. Прививка хлористого винила на натуральный каучук улучшает его механические и электроизоляционные свойства и повышает устойчивость к действию органических растворителей.

В данной работе приведены результаты исследований по получению привитых сополимеров в системах полистирол — акрилонитрил и перхлорвинил — акрилонитрил.

Привитые сополимеры полистирола с акрилонитрилом

Для получения привитых сополимеров полистирола набухшую в акрилонитриле пленку полистирола подвергали действию γ -лучей дозой $1-4,6 \cdot 10^6$.

В результате облучения из полистирола образуются макро-радикалы, инициирующие привитую полимеризацию акрилонитрила. Наряду с привитым сополимером образуется гомополимер и остается некоторое количество не прореагировавшего полистирола. Для разделения полученной смеси пленку подвергали холодной экстракции сначала бензолом для растворения остатка полистирола, а затем диметилформамидом (ДМФ) для растворения полиакрилонитрила (табл. 1).

Таблица 1

Результаты экстракции облученной в среде акрилонитрила пленки полистирола

Доза облучения, 10^6 рентген	Привес, % от исходного веса полистирола	Количество непрореагировавшего полистирола и гомополимера акрилонитрила после облучения, %	Привитый сополимер в пленке, %	Содержание азота в сополимере, %	Число звеньев полиакрилонитрила в сополимере, приходящиеся на 100 звеньев полистирола
1,0	22,50	100,0	0	0	0
2,0	56,10	78,4	21,6	12,15	170
3,0	64,06	54,9	45,1	13,50	200
4,6	149,0	3,6	96,4	16,00	300

Из табл. 1 видно, что с повышением дозы облучения в исследованном диапазоне доз, привес исходной пленки увеличивается, а количество гомополимеров уменьшается. Содержание привитого полимера в процентах от веса продукта, полученного после облучения, увеличивается с увеличением дозы в интервале от 21,6 до 96,4%. Как показывает анализ, сополимер, полученный при облучении дозой $1 \cdot 10^6$ p, не содержит азота; следовательно, при этой дозе прививка акрилонитрила к полистиролу не произошла. Остальные образцы сополимеров содержат азот, что указывает на образование привитого сополимера. Из результатов анализов было вычислено соотношение между стиролом и акрилонитрилом в привитых сополимерах. Как видно из табл. 1, при дозе $2 \cdot 10^6$ p одному звену полистирола соответствует два звена акрилонитрила.

Далее была исследована растворимость привитых сополимеров. Привитые сополимеры полистирола не растворялись ни

в одном из взятых растворителях (табл. 2), даже при температуре кипения, в течение 24—36 час. В некоторых растворителях наблюдалось ограниченное набухание образцов.

Таблица 2

Растворимость привитых сополимеров полистирола
в различных растворителях

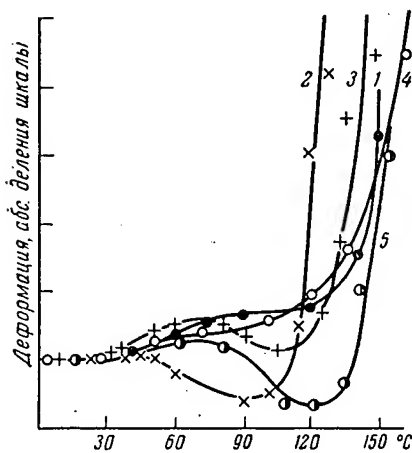
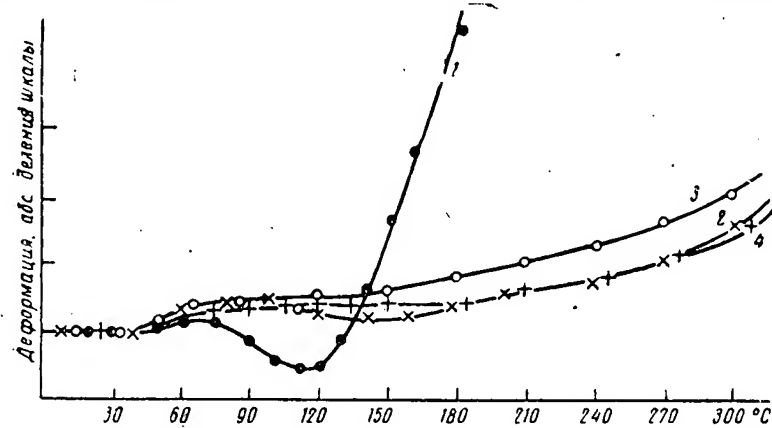
Растворитель	Температура обработки, °C	Результаты
Бензиловый спирт	205,2	Не растворяется
Ацетофенон	202,0	» »
Хлорбензол	123,0	» »
Муравьиная кислота	100,7	» »
Бензол	80,2	» »
Метиловый спирт	64,7	» »
Дихлорэтан ¹	57,3	» »
Азотная кислота	25,0	Слабо набухает
Серная кислота	100,0	Набухает
Едкое кали, концентрированный раствор	100,0	»
Хлороформ	61,2	»
ДМФ	163,0	Сильно набухает

Как известно, полистирол хорошо растворяется в бензоле, ДМФ и в других растворителях. Механические смеси полистирола с полиакрилонитрилом, а также облученного полистирола и полиакрилонитрила хорошо растворялись в ДМФ. Причиной нерастворимости привитых сополимеров полистирола, по-видимому, является повышение жесткости цепи полистирола в результате введения в молекулу полимерных групп акрилонитрила и образование новых поперечных связей в привитых сополимерах при облучении.

В своей работе Козлов и др. [7] объясняют понижение растворимости полистирола при прививке к нему акриловой кислоты взаимноэкранирующим действие компонентов.

Исследования термомеханических свойств производили на динамометрических весах Каргина и Соголовой [16]. Измерение производили при постоянном грузе, удельная нагрузка составляла 1,4 кГ/см². Нерастворимые образцы были измельчены и запрессованы при нагревании в виде таблеток толщиной 3—4 мм и диаметром 5 мм. Термомеханические кривые

образцов приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, а кривые привитых сополимеров не сходны с кривой полистирола. Температуры переходов лежат при более высоких температурах,



ис. . Термомеханические кривые

а: 1 — полистирол, 2, 3, 4 — привитые сополимеры полистирола, полученные, соответственно, при дозе облучения 2,3 и $4 \cdot 10^4$ р

б: 1 — перхлорвинил, 2, 3, 4, 5 — привитые сополимеры, полученные, соответственно, при 2,3, 6 и $7 \cdot 10^4$ р.

6

чем у полистирола. Эти факты еще раз подтверждают образование привитых сополимеров при облучении полистирола в среде акрилонитрила.

Привитые сополимеры перхлорвинила с акрилонитрилом

Для получения привитых сополимеров на основе перхлорвинила (хлорированный поливинилхлорид, содержащий 62,3% хлора) и акрилонитрила поступали следующим образом: облу-

ценную пленку перхлорвинила (в присутствии воздуха) обрабатывали акрилонитрилом. При облучении в молекуле перхлорвинила образуются активные центры, которые при нагревании в акрилонитриле инициируют полимеризацию последнего.

Перхлорвинил облучали дозами от 1 до $7 \cdot 10^6$ p, облученные пленки нагревали в акрилонитриле при его температуре кипения. Полученные образцы сушили и, после удаления акрилонитрила, в них определяли содержание азота. Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание азота в привитых сополимерах перхлорвинила

Доза облучения, 10^6 p	Содержание азота, %	Содержание акрилонитрила, %
1,0	0,81	2,9
2,0	0,88	3,4
3,0	1,20	4,7
4,0	1,75	6,7
5,0	1,65	6,2
6,0	0,93	3,6
7,0	0,69	2,5

Присутствие во всех образцах азота свидетельствует об образовании привитого сополимера. Низкое содержания акрилонитрила можно, по-видимому, объяснить низкой активностью перхлорвинила и ингибирующим действием кислорода.

Термомеханические кривые приведены на рис. 1, б. Наличие минимума на кривых можно объяснить тем, что при температурах перехода полимера в текучее состояние из него выделяются газы.

Литература

1. М. С. Акутин. Химия и хим. пром-сть, 5, 558, 1957.
2. Сб. Успехи химии и технологии полимеров, Москва, Госполитиздат, 1957.
3. E. H. Immergut, H. Mark, Macromolek. Chem., 18, 322, 1956.
4. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, Ж. прикл. химии, 29, 13, 1957.
5. А. А. Берлин. Успехи химии, 1, 27, 1958.
6. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев. Высокмолек. соед. 1, 149, 1959.

7. Н. А. Платэ, П. В. Козлов, М. М. Иовлева. Высокомолек. соед. 1, 1100, 1959.
8. A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc. 50, 279, 1954.
9. A. Chapiro, Chem. et Ind. 76, 754, 1956.
10. A. Henglein, W. Schnabel. Macromolek. Chem., 25, 119, 1957.
11. А. Шапиро, Химия и технология полимеров, 1, 3, 1958.
12. А. Хенгляйн, В. Шнабель, К. Хайне. Химия и технология полимеров № 4, 1, 1959.
13. T. G. Bevington, D. E. Eates, Nature, 178, 1112, 1956.
14. D. I. Angier, D. T. Turnev, J. Polymer. Sci., № 128, 265, 1958.
15. Х. У. Усманов, У. Н. Мусаев, Р. С. Тиллаев, Узб. хим. журн., 3, 21, 1959.
16. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

Summary

With the objective of obtaining polymers with new, valuable properties in recent years considerable importance has been attached to the synthesis of graft and block copolymers. Such copolymers combine the properties of their polymeric constituents.

In order to form graft and block copolymers it is necessary that the starting material possess active centers, which may be groups, capable of forming free radicals. To carry out a graft or block copolymerization various chemical and physical methods yielding polymeric free radicals are employed. One of the new methods of synthesizing graft and block polymers is the radiation method.

In the present work the results of experiments on the formation of graft polystyrene and perchlorovinyl polymers with acrylonitrile by the action of gamma rays are presented. Co^{60} served as radiation source. The reaction was carried out by subjecting a swollen polystyrene film in acrylonitrile to doses of $1 \cdot 10^6$ — $4 \cdot 10^6$ r. The resultant product was separated from the homopolymer by extraction. As the results obtained have shown, the percentage of grafting over the range studied increases with increasing radiation dose. The monomer unit to polymer ratio has been calculated from data on the nitrogen content.

Also a graft polymer of perchlorovinyl and acrylonitrile was obtained by preliminary irradiation of perchlorovinyl in the presence of air.

The thermomechanical properties of the resultant polymers were investigated. The results showed that graft polymers of

polystyrene and perchlorovinyl possess greater thermal stability than the initial polymers.

In the study the radiation polymerization of acrylonitrile was also carried out and the viscosity was measured of polyacrylonitrile solutions.

Résumé

Dans le but d'obtenir les polymères, possédant de nouvelles propriétés précieuses, les dernières années la synthèse de nouvelles espèces des copolymères greffés et des polymères en bloc recoit une grande importance. Ces copolymères possèdent le complexe des propriétés de leur constituants.

Pour obtenir les copolymères greffés et copolymères en bloc il est nécessaire que le polymère initial ait les centres actifs qui peuvent être présentés par les groupements, capables de former les radicaux libres. Pour la réalisation des copolymérisations greffées et en bloc on applique diverses méthodes chimiques et physiques, aboutissant à l'obtention des radicaux polymériques libres. La méthode de radiation est l'une des nouvelles méthodes de l'obtention des polymères greffés et en bloc.

Dans ce travail sont cités les résultats de l'obtention des polymères greffés de polystyrène et le chlorure de polyvinyle chloré avec l'acrylonitrile sous l'action d'irradiation- γ . Le rôle de source d'irradiation était joué par Co^{60} . Pour l'exécution de copolymérisation le film gonflé de polystyrène dans l'acrylonitrile était soumis à l'irradiation par doses 1.10^6 — 4.10^6 R. On séparait le produit obtenu des homopolymères par l'extraction. Les données obtenues montrent que le pourcent du greffage dans le diapason étudié augmente avec la dose d'irradiation. D'après les résultats d'analyse pour l'azote on calculait le rapport des motifs du monomère aux polymères.

Plus loin on a obtenu le polymère greffé du chlorure de polyvinyle chloré avec l'acrylonitrile; dans ce but le chlorure de polyvinyle chloré était d'abord soumis à l'irradiation en présence d'air. Après l'irradiation on traitait le polymer par l'acrylonitrile à chauffe.

Les propriétés thermomécaniques des polymères obtenus ont été étudiées. Les résultats d'étude montrent que les polymères greffés du polystyrène et du chlorure de polyvinyle chloré ont une résistance thermique plus haute que celle des polymères initiaux.

Dans ce travail on a aussi exécuté la polymérisation de radiation de l'acrylonitrile et mesuré la viscosité des solutions du polyacrylonitrile.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 6 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

ОКСИЭТИЛИРОВАНИЕ КАРБОЦЕПНЫХ И ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

*С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, И. В. Журавлева,
Н. Н. Грибкова*

(СССР)

Карбоцепные и гетероцепные полиамиды являются весьма реакционно-способными соединениями и могут быть довольно легко превращены в различные полимераналогические соединения, в том числе с привитыми боковыми цепями. Так, гетероцепные полиамиды при реакции с формальдегидом в присутствии кислоты или основания, или в присутствии спирта и меркаптанов легко образуют соответственно N-метилольные-, N-алкоксиметил- и N-алкилтиометилпроизводные [1]. При реакции с окисью этилена образуются привитые N-оксиэтилированные производные гетероцепных полиамидов [2].

Карбоцепные полиамиды (например, полиакриламид и его гомологи) способны ко всем реакциям амидной группы. Так, описаны такие полимер-аналогические реакции полиакриламида и его гомологов, как омыление, имидизация, реакция с формальдегидом, реакция с формальдегидом и солью сернистой кислоты, реакция с гипохлоритом натрия (реакция Гофмана), реакция с ангидридами карбоновых кислот и т. д. [3].

Нами исследовались закономерности реакции оксиэтилирования некоторых гетероцепных и карбоцепных полиамидов различного строения и зависимость физико-химических и механических свойств от содержания этиленоксидных звеньев.

Реакция оксиэтилирования изучалась, в основном, в гетерогенных условиях. В качестве исходных гетероцепных полиамидов были взяты пленки и порошок из поликапролактама, пленки из смешанного полиамида «анида Г-669», волокна (ориентированные и неориентированные) из поликапролактама (капрон), полигексаметиленадипинамида (анид), полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина.

Были получены оксиэтилированные полиамиды, содержащие от 5 до 54% полиэтиленоксида.

Получению полиоксиэтилированных полиамидов с большим содержанием полиэтиленоксида способствует применение большего избытка окиси этилена.

Гетерогенная реакция полиоксиэтилирования полиамидных пленок протекает не только на поверхности, но и во всей массе пленки, о чем свидетельствует равномерная набухаемость, а в некоторых случаях и полная растворимость пленок после реакции; однако на поверхности пленки степень оксиэтилирования больше, чем внутри пленки. Об этом свидетельствует тот факт, что горячая вода вымывает из пленок оксиэтилированный продукт со значительно большим содержанием полиэтиленоксида, чем в самой пленке. Так например, если в полиоксиэтилированной пленке содержится 5,67% азота (54,2% полиэтиленоксида), то в остатке, полученном из водного экстракта, содержание азота составляет 1,46% (88,2% полиэтиленоксида).

В процессе оксиэтилирования полиамидов может происходить образование некоторого числа поперечных связей, благодаря чему полиамиды частично теряют растворимость. Очень сильное набухание таких пленок в крезоле (до 6000%) свидетельствует о небольшом числе поперечных связей. При обработке концентрированной щелочью и горячей уксусной кислотой поперечные связи разрушаются и полимеры приобретают растворимость. Было показано, что образование поперечных связей происходит вследствие взаимодействия концевых карбоксильных групп с гидроксильными группами боковых полиэтиленоксидных цепей соседних макромолекул.

При полиоксиэтилировании полиамидов, имеющих концевые карбоксильные группы, во всех случаях получали трехмерные полимеры, в то время как например при полиоксиэтилировании поликапролактама, почти не содержащего концевых карбоксильных групп, был получен привитый поликапролактама, не содержащий поперечных связей, хорошо растворимый в крезоле и в этиловом спирте. Аналогичным образом, при оксиэтилировании пленок из смешанного полиамида, не содержащего концевых карбоксильных групп, был получен продукт, полностью растворимый в крезоле, спирте и в горячей воде. На основании данных о привесе окиси этилена, содержании азота и данных анализа по методу Моргана были рассчитаны степень полимеризации полиэтиленоксидных цепей и степень замещения NH групп. Оказалось, что боковые цепи имеют меньшую длину в том случае, когда в реакции применяли большой избыток окиси этилена или если в реакционную среду был добавлен метанол, т. е. в тех случаях, когда лучшее набухание полиамидных пленок приближало условия реакции к гомоген-

ным. Степень полимеризации полиэтиленоксидных цепей в полученных привитых продуктах колебалась от 4 до 13.

Введение в гетероцепные полиамиды полиэтиленоксида в виде боковых цепей незначительно изменяет кристалличность полиамидов. Свойства, связанные с наличием в полимере кристаллических областей (т. плавления, механические свойства) изменяются в полиамидах при полиоксиэтилировании так же незначительно и тем меньше, чем меньше (в мол. %) количество введенного полиэтиленоксида (при одних и тех же весовых процентах), в соответствии с теорией Флори, предложенной им для сополимеров [4].

С другой стороны, ряд свойств с введением в полиамиды полиэтиленоксида значительно изменяется. Так, степень набухания оксиэтилированной капроновой пленки, содержащей 50% окиси этилена, в 40 раз больше степени набухания исходной пленки. Степень набухания в воде увеличивается с увеличением степени оксиэтилирования. Равновесная гидрофильность (измеренная при 65%-ной относительной влажности) для этого же образца вдвое выше, чем для исходной пленки.

Эластичность полиамидных пленок и нитей резко возрастает. При большом содержании полиэтиленоксида мало ориентированные пленки и нити становятся каучукоподобными.

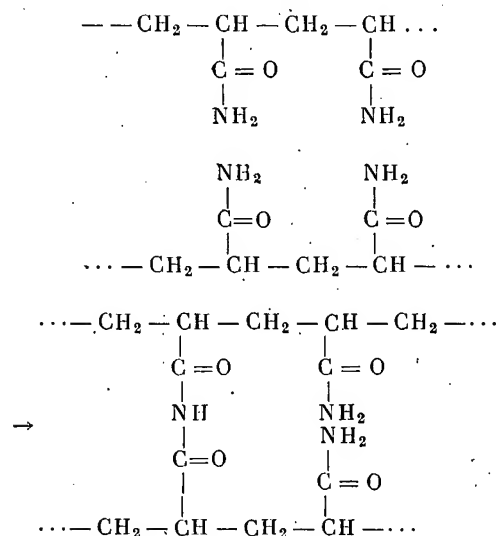
При исследовании реакции оксиэтилирования карбоцепных полиамидов в качестве исходного материала применяли промышленный образец полиакриламида, содержащего небольшое число карбоксильных групп, в которых водород был заменен атомом Са.

Как и в случае оксиэтилирования гетероцепных полиамидов, при реакции окиси этилена с полиакриламидом привес был тем больше, чем большее количество окиси этилена употребляли при реакции (см. таблицу). Были получены образцы полиоксиэтилированного полиакриламида, содержащие от 10 до 68% полиэтиленоксида.

На основании данных о привесе пленки в результате реакции, содержания в образце азота и данных анализа по методу Моргана были рассчитаны средняя степень полимеризации этиленоксидных цепей, степень замещения атомов водорода при азоте и число имидных групп. Оказалось, что во всех исследованных случаях степень полимеризации боковых цепей не превышала 2, в то время, как степень замещения при азоте была достаточно высокой даже при небольшом содержании этиленоксида, а в образце с содержанием этиленоксида 68% все атомы водорода при азоте оказались замещенными на этиленоксидные звенья. Такое отличие в протекании реакции с окисью этилена гетероцепных и карбоцепных полиамидов связано, по-видимому, с тем, что окись этилена диффундирует в полиакриламидную

пленку значительно быстрее, чем в полиамидную пленку. Кроме того, концентрация амидных групп в полиакриламиде значительно выше, чем в исследованных гетероцепных полиамидах.

Одновременно с оксиэтилированием полиакриламида происходило образование поперечных связей вследствие взаимодействия амидных групп соседних макромолекул:



Ввиду этого оксиэтилированные продукты теряли растворимость в воде и только сильно набухали в ней. Выделяющийся в результате реакции имидизации аммиак взаимодействовал с окисью этилена с образованием алкоксаминов.

Механические свойства полиакриламидной пленки в результате реакции с окисью этилена изменяются весьма существенно. Если исходная пленка обладала довольно значительной прочностью на разрыв ($\sigma = 1500 \text{ кг/см}^2$), но была чрезвычайно хрупкой, то оксиэтилированные пленки становились очень эластичными, при большом содержании этиленоксида (более 40%) — резиноподобными; однако, они обладали значительно меньшей прочностью на разрыв, чем исходные пленки. В результате реакции довольно значительно повышалась морозостойкость пленок. Полиакриламидная пленка, содержащая 42% окиси этилена, имела температуру стеклования -40° . Значительно повышалась термостойкость пленок. Если исходный полиакриламид начинает разлагаться с выделением аммиака уже при 150° , а при 260° наступает быстрая деструкция,

оксиэтилированные пленки подвергают деструкции лишь выше 350°.

Степень набухания оксиэтилированных полиакриламидных пленок в воде несколько возрастала по сравнению со степенью набухания исходных пленок, имеющих такое же число поперечных связей, как и оксиэтилированные пленки.

Характеристика продуктов, полученных при оксиэтировании полиакриламида

Количество окиси этилена, взятой в реакцию, г/г пленки	Содержание окиси этилена в привитом полимере, %	Содержание азота, %	Количество окиси этилена, определенное методом Морганна, %	Средняя степень полимеризации полиакрилонитрильных цепей	Степень замещения водородов в NH_2 -группе, %	Число имидных связей на 17 звеньев
0,3	21,2	11,21	10,25	1,9	15	4
0,5	42,0	9,4	15,13	1,6	44,0	2
1,0	54,4	6,2	24,4	1,8	68	2
2,0	68,0	4,6	34,6	2,04	100	1
—	—	16,8				2

Литература

1. T. L. Cairns, H. D. Foster, A. W. Larchar, A. K. Schneider, R. S. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc., 71, 651, 1949; Г. Хопф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды. М., ГИТИ химической литературы, 1958, 68.
2. H. S. Haas, S. G. Cohen, A. C. Oglesby, E. A. Karlin, J. Polymer Sci., 15, 427, 1955; Б. В. Петухов, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 18, 74, 1956.
3. W. Kern, Ang. Chem., 64, 612, 1952; A. M. Schiller, T. I. Suen, Industr. Engng. Chem. 48, 2132, 1956.
4. P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.

Summary

Carbochain and heterochain polyamides are highly reactive compounds and may be quite easily transformed to various polymer analogs, including compounds with graft side chains. We have studied the relations in the polyoxyethylation of heterochain and carbochain polyamides of various structure under different

conditions. Under heterogeneous conditions the reaction takes place not only at the surface, but in the entire body of the film or fiber, although not to the same degree.

On heterogeneous polyoxyethylation of heterochain polyamides graft polymers were obtained with an up to 55% content of polyethylene oxide, with varying polyethylene oxide chain lengths and with different degrees of substitution of the groups. The formation of polyoxyethylated polyamides with high polyethylene oxide contents is facilitated by the use of a large excess of ethylene oxide and a lower degree of orientation of the films and fibres.

In the process of polyoxyethylation of heterochain polyamides as a result of crosslinking insoluble products may form, greatly swelled in the respective solvents. The branching and crosslinking of the macromolecules has been found to result from the reaction of the terminal carboxyl groups of the polyamides and the hydroxyl groups of the polyethylene oxide graft. On polyoxyethylation of polyamides not containing terminal carboxyl groups non cross-linked, soluble graft polymers are formed.

In the heterogeneous polyoxyethylation of polyacrylamide films graft polymers with an up to 65% polyethylene oxide content were obtained. In this case the reaction is also accompanied by the formation of cross links. In the process of reaction one or both of the hydrogens of an amide group may be substituted by polyethylene oxide chains.

Résumé

Les polyamides à chaîne carbonique et à chaîne hétéroatomique ont une très bonne réactivité et peuvent être facilement transformés en divers polymère-analogues y compris des composés à chaînes greffées latérales. Nous avons étudié les régularités de la réaction de polyoxyéthylation des polyamides à chaîne hétéroatomique et à chaîne carbonique dont la structure en conditions variées est différente. Pendant la polyoxyéthylation des polyamides dans des conditions hétérogènes la réaction s'effectue non-seulement à partir de la surface, mais dans toute l'épaisseur de film ou de fil, bien qu'en mesure différente.

Dans le cas de polyéthylation hétérogène des polyamides à chaîne hétéroatomique on a obtenu les polymères greffés avec 55% en polyéthylénoxyde, d'une longueur différente des chaînes de polyéthylénoxyde et d'un degré différent de substitution des groupes NH. La formation des polyamides

polyoxyéthylés avec un grand contenu de polyéthylénoxyde est favorisée par l'utilisation de grand excès d'oxyde d'éthylène et par un moindre degré d'orientation de fibres et de films.

Au cours de la polyoxyéthylation des polyamides à chaîne hétéro-atomique peut avoir lieu la formation des produits insolubles, fortement gonflant dans des solvants appropriés, ce qui est dû à la naissance de liaisons transversales. On a constaté que la ramification et la réticulation de macromolécules se produisent aux dépens de la réaction des groupes carboxyliques terminaux et des groupes hydroxyles des greffages de polyéthylénoxydes.

En cas de la polyoxyéthylation des polyamides qui ne comportent pas de groupes carboxyliques terminaux on a obtenu des polymères greffés, solubles et non réticulés.

Au cours de la polyéthylation des films de polyacrylamides on a obtenu des polymères greffés contenant 65% de polyéthylénoxyde. Dans le cas pareil la réaction est suivie par la formation des liaisons transversales. Durant la polyoxyéthylation un ou deux atomes d'hydrogène du même groupe amidique peuvent être substitués aux chaînes de polyéthylénoxyde.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 22 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

ПРИВИВКА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА К ПОЛИПРОПИЛЕНУ И ПОЛИЭТИЛЕНУ

М. Лазар, Р. Радо, Ю. Павлинец
(Чехословакия)

Принцип получения привитых полимеров состоит в получении макрорадикалов основного полимера, к которым затем прививают боковые цепи другого полимера. При выборе метода прививки к полипропилену важную роль играет тот факт, что половина углеродных атомов, принадлежащих к основной цепи, представляет собой третичные атомы углерода. Этот факт делает возможным прививку к полипропилену отчасти путем передачи цепей, отчасти методом, основанным на распаде гидроперекисных групп. Дело в том, что полипропилен, вследствие его реакционной способности, можно легко окислять, получая полимерные гидроперекиси, которые потом могут служить инициаторами полимеризации других мономеров. Мы провели опыты по прививке полиэтилена в условиях, аналогичных с условиями опытов с полипропиленом, для сравнения полученных результатов.

Ход работ и условия опытов

Мы осуществили опыты по прививке к полипропилену с пробами, содержащими 30 % атактической части; их характеристическая вязкость в тетралине при 140° была равна 3,1. Используемые пробы полиэтилена были приготовлены при высоком давлении. Мы применяли для опытов ленты толщиной 0,25 мм, причем вес проб перед прививкой колебался между 4 и 6 мг.

Мы очищали метилметакрилат промыванием, ректификацией и полимеризацией. Весовое количество метилметакрилата при опытах по прививке было приблизительно в 100 раз больше, чем вес привитых проб. Мы проводили опыты в атмосфере азота.

Количество привитого полиметилметакрилата было определено по привесу ленты после промывания в бензоле, сушки набухшего метилметакрилата и 700 часов экстракции в ацетоне при 20°.

Эффективность прививки и доля привитого сополимера

Чтобы определить эффективность процесса прививки и долю привитого полимера, а также для наглядности принципов прививки, мы воспользовались следующей реакционной схемой:

$I \xrightarrow{k_1} i$ распад инициатора
 $i + M \xrightarrow{k_{2a}} p$ присоединение первичного радикала к мономеру
 $p + M \xrightarrow{k_2} p'$ рост гомополимерного макрорадикала
 $p_0 + M \xrightarrow{k_2} p_0'$ рост привитой ветви
 $p' + p_0 \xrightarrow{k_4} p_0' + p$ передача другому полимеру растущего гомополимерного радикала
 $i + p_0 \xrightarrow{k_{4i}} p_0' + iH$ передача другому полимеру радикала инициатора
 $p(p_0) + M \xrightarrow{k_{4M}} p(p_0)' + p'$ передача мономеру
 $p_0 + p_0' \xrightarrow{k_{3i}} p_0 - p_0'$ образование поперечных связей в привитом полимере
 $p_0 + p_0' \xrightarrow{k_{3a}} p_0 + p_0'$ образование привитого полимера
 $p_0 + p' \xrightarrow{k_{3a}} p_0 + p$ образование привитого полимера и гомополимера
 $p' + p' \xrightarrow{k_3} p$ образование гомополимера
 В условиях стационарного состояния

$$\frac{dp_0'}{dt} = k_4 p' p_0 + k_{4i} i p_0 - k_{4M} p_0' M - k_3 p_0^2 - k_3 p_0 p' = 0 \quad (1)$$

$$\frac{di}{dt} = 2k_1 I - k_{4i} i p_0 - k_{1a} i H = 0 \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) и уравнения скорости расходования мономера в набухшем полимере

$$-\frac{dM}{dt} = k_2 (p_0 + p') M \quad (3)$$

можно выразить концентрацию отдельных радикалов при помощи концентрации реагирующих компонентов и кинетических постоянных указанных реакций.

Эффективность прививки (u), представляющую собой отношение привитого полимера к общему новообразованному

полимеру, можно согласно приведенной схеме выразить следующим образом:

$$u = \frac{k_4 p_0' p' + k_{4M} p_0' M + k_3 p_0'^2 + 2rk_3 p_0' p'}{k_4 (p_0' + p') p_0 + k_{4M} (p_0' + p') M + k_3 (p_0' + p')^2} \quad (4)$$

Уравнение (4) после подстановки концентраций отдельных радикалов и преобразований приобретает вид

$$u = 1 - \frac{k}{(1 + \alpha)} (1 + \alpha + \alpha k), \quad (5)$$

где вспомогательный символ

$$k = \frac{\alpha (C_{p_0} + C_M M) + C_M M (1 + \beta)}{(1 + \alpha) (1 + \beta) (C_{p_0} + C_M M)}$$

В уравнении (5) α — отношение скорости исчезновения полимерных радикалов $(P_0 + P)$ при взаимодействии к скорости их исчезновения при реакции с основным полимером (P_0) и мономером. В соответствии с приведенным определением и с преобразованием соотношения выражений, учитывающих скорости, можно вычислить α из отношения

$$\alpha = \frac{\int_0^2 v_0}{C_{p_0} M + C_M M^2},$$

где, кроме уже упомянутых символов, фигурирует постоянная, характеризующая основной полимер $C = \frac{k_4}{k_2} S^2 = \frac{k_3}{k_2^2}$; и общая скорость расходования мономера V_p .

Постоянная β характеризует отношение скорости взаимодействия радикалов инициатора с основным полимером к скорости их присоединения к присутствующему мономеру.

Для рассмотренного случая прививки к полипропилену и полиэтилену метилметакрилата при 50° ($d = 0,6$; $v = 0,4$; $C_M \ll C$) [1] отношение между эффективностью и α изображено на рис. 1 для нескольких величин β .

Долю структурированного привитого сополимера к общему количеству привитого полимера можно выразить отношением

$$f_z = \frac{2vk_3 p_0'^2}{k_4 p_0' p + k_{4M} p_0' M + k_3 p_0'^2 + 2rk_3 p_0' p'} \quad (7)$$

Это выражение после подстановки концентрации радикалов и преобразований переходит в форму

$$f_z = \frac{2r(1-k)\alpha}{1+\alpha+\chi\alpha k}, \quad (8)$$

где символы имеют то же значение, как это было указано выше.

Теоретическую зависимость между f_z и α в условиях, аналогичных тем, для которых была вычислена эффективность, изображает рис. 2.

Выведенное соотношение для эффективности прививки дает возможность предположительно определить долю химически связанного полимера с возникшим гомополимером при полимеризации мономера в набухшем полимере. При сравнении с соотношением эффективности [2], выведенным главным образом для прививки полимеров с низкой концентрацией реакционноспособных групп, указанное соотношение позволяет оценить также влияние передачи радикалов инициатора полимеру, вычислить эффективность прививки при помощи гидроперекиси и определить эффективность при прививке после предварительного облучения. С другой стороны, уравнение

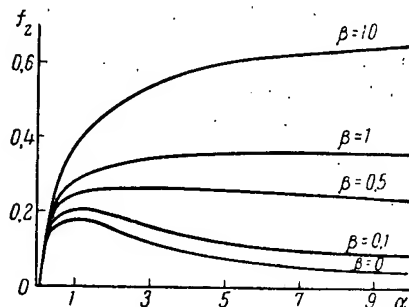


Рис. 2. Зависимость доли структурированного полимера по отношению ко всему количеству привитого полимера от величины α при нескольких значениях β .

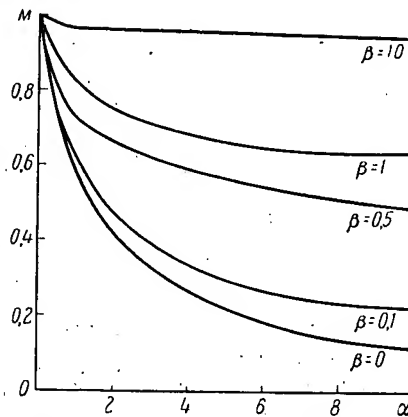


Рис. 1. Эффективность (M) прививки в зависимости от величины α при нескольких значениях β .

позволяет выразить эффективность прививки и f_z только в тех случаях, когда в целом при протекании реакции соблюдается практическое постоянство химических связей, участвующих в передаче основному полимеру. Это условие, однако, во многих случаях было выполнено.

В связи с этим можно сказать, что изучаемое соотношение для эффективности прививки согласует-

ся с упомянутым уравнением (2) при $\beta_1 = 0$ только при нулевой степени превращения. Надо еще указать, что подобное уравнение эффективности было выведено и другим автором [3]. Этот автор обсудил вопрос о прекращении роста цепей вообще, но нужно сказать, что на эффективность прививки оказывает влияние также характер реакций окончания роста. По этой причине (кроме других) итоговое уравнение не совпадает с уравнением эффективности в представленной работе.

Прививка реакциями передачи

Для количественного выражения эффективности процесса прививки на основании уравнения (5) нужно в первую очередь выразить величину α . Ввиду того, что величина C для углеводородных полимеров не была определена, мы измерили кинетические постоянные реакции передачи полиметилметакрилатного радикала, пользуясь модельными углеводородными полимерами. В качестве моделей мы выбрали семь алкильных эфиров различной структуры и н-гектан и изооктан, чтобы можно было определить постоянные передачи для отдельных типов связей алифатических углеводородов и на основании их оценить константы передачи полипропилена или полиэтилена.

Из результатов измерений [8] для основного звена полипропилена была выведена величина $C = 1 \cdot 10^{-4}$, а для звена полиэтилена — $0,6 \cdot 10^{-4}$. Если исходить из этих постоянных передачи, а также из скорости общего расходования мономера в набухших полимерах и из величины S^2 , то величина эффективности прививки метилметакрилата к полипропилену составит 0,7, а к полиэтилену 0,6.

Отношение S^2 было вычислено из средних величин k_3 и k_2 для метилметакрилата при 50° [4] с учетом гель-эффекта, который главным образом [5] снижает кинетическую постоянную окончания роста. Величина произведения $S^2 \cdot V_p$ прямо пропорциональна корню квадратному из k_3 , что обозначает, что при уменьшении k_3 снижается и константа α . Таким образом гель-эффект повышает эффективность прививки.

Из опытов прививки к полипропилену и полиэтилену (см. таблицу) при равной скорости полимеризации мономера (10%/час) видно, что действительно в случае полипропилена наблюдается высшая эффективность прививки.

Предполагаемые и экспериментально установленные результаты находятся в относительно хорошем качественном согласии, однако полного количественного соответствия не наблюдается. Это расхождение, вероятно, обусловлено не одинаковым уменьшением скорости окончания роста для полипропилена и полиэтилена.

При сравнении скорости прививки в присутствии перекиси бензоила и азо-бис-изобутиронитрила видно явное различие в скоростях (таблица и рис. 3). Этот факт свидетельствует о

Таблица

Скорость прививки метилметакрилата к полипропилену и полиэтилену при 50° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (АИБН) и перекиси бензоила (БП). (Скорость отнесена к 100%-ному привесу)

Скорость прививки, %/час			
к полипропилену		к полиэтилену	
АИБН	БП	АИБН	БП
120	170	70	110

важной роли передачи перекисных радикалов. Из разности в скоростях прививки и предполагаемой эффективности при использовании азо-бис-изобутиронитрила следует, что в использовании перекиси бензоила имеет неожиданно высокое значение (приблизительно 10). На основании этого результата можно считать, что действительная эффективность прививки будет несколько меньше вычисленной. При этом мы предполагаем, что бутиронитрильные радикалы неспособны к отрыву водорода из углеводородов, как это было определено при изучении продуктов деструкции в толуоле [7].

Скорость процесса прививки, отнесенная к 100%-ному увеличению в весе привитого метилметакрилата, повышается с корнем квадратным из концентрации инициатора (рис. 3), что свидетельствует о бимолекулярном характере радикалов,

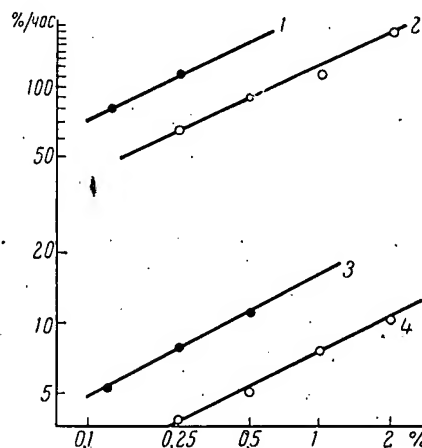


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости прививки полипропилена от логарифма концентрации азо-бис-изобутиронитрила (1) и перекиси бензоила (2) и соответствующих скоростей полимеризации метилметакрилата (3 — АИБН, 4 — ПБ) при 50°.

участвующих в реакции окончания роста. Некоторое отклонение можно наблюдать только при наивысшей концентрации азобис-изобутилонитрила, когда вероятно, происходит окончание роста, в котором участвуют радикалы инициатора. Это предположение подтверждает и то обстоятельство, что в данном случае f_z составляет только 0,05 — 0,08.

Отсутствие полной растворимости у привитого полимера в кипящем толуоле (за 24 часа) свидетельствует об образовании трехмерного сополимера. Экспериментально определенная величина $f_z = 0,2$ хорошо согласуется с величиной, которую можно вычислить на основании величины α из уравнения (6) или эффективности прививки. Как высота, так и положение максимума зависит от величины v . В пределах возможных изменений $v = 0-1$ положение максимума f_z будет колебаться при $\alpha = 0,7-1$.

Прививка через гидроперекиси

Процесс окисления углеводов, как известно, следует цепному радикальному механизму и ведет к образованию разветвленных цепей. Кинетическое разветвление цепной

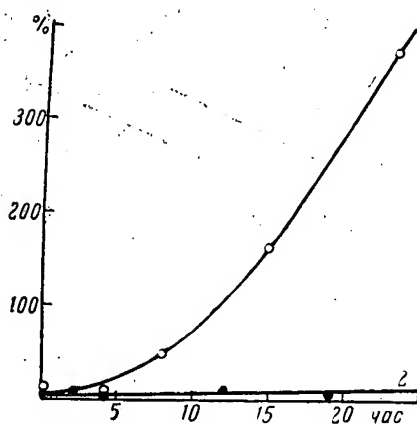


Рис. 4. Влияние времени окисления полипропилена (1) и полиэтилена (2) в присутствии воздуха при 80° на количество привитого метилметакрилата. Прививка была осуществлена при 100° в течение 2 часов.

реакционноспособность водорода у третичного атома углерода, мы окисляли пробы полипропилена и полиэтилена, а затем выдерживали их в течение 2 часов с метилметакрилатом при температуре 100°. Хотя степень набухания полиэтилена при этой

реакции обуславливает главным образом деструкцию возникших гидроперекисей. Если реакция окисления происходит при температуре ниже температуры разложения гидроперекисей, то эти перекиси концентрируются в реакционных продуктах и их можно потом использовать для иницирования прививки. Об этом методе приготовления привитого полипропилена сообщил Натта [6].

Для того, чтобы мы могли получить общее представление о скорости образования гидроперекисей и одновременно срав-

температуре была вдвое выше, мы наблюдали для полипропилена (рис. 4) более высокие скорости прививки метилметакрилата. Этот факт свидетельствует о том, что в то время, как полипропилен при этой температуре значительно окисляется с образованием гидроперекисей, для полиэтилена эта первая стадия окисления в тех же условиях не возникает.

Эффективность прививки в этом случае зависит, кроме уже обсуждавшихся факторов, еще и от механизма разложения гидроперекисей. Если предположить мономолекулярный распад, то $\beta = 1$; в случае бимолекулярного распада $\beta = \infty$. Хотя в обоих случаях эффективность будет выше, чем при прививке, обусловленной только реакциями передачи, различие не будет значительным, в связи с величиной α .

Подобное рассуждение можно принять и для фракции трехмерного привитого полимера. При равном ν получается высшая фракция трехмерного полимера, причем от величины ν зависит как высота, так и положение максимума для фракций трехмерного привитого полимера.

Литература

1. G. A u r e y, C. G. M o o r e, J. Polymer Sci., 36, 41, 1959.
2. T. G. F o x, M. S. G l u c k m a n, F. G o r n i c k, R. K. G r a h a m, S. G r a t c h, J. Polymer Sci., 37, 397, 1959.
3. J. F. V o e k s, J. Polymer Sci., 18, 123, 1955.
4. X. C. Б а г д а с а р я н. Теория радикальной полимеризации, Москва, изд. АН СССР, 1959, 113.
5. G. V. S c h u l z, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 22, 119, 1957.
6. G. N a t t a, International high polymer conference, Nottingham, 1958, № 32A.
7. J. C. B e v i n g t o n, J. Chem. Soc., 3707, 1954.
8. M. L a z a r, J. P a v l i n e c, Chem. Zvesti, в печати.

Summary

In a study of chemical modification hydrocarbon polymers an investigation was made of the grafting of methylmethacrylate onto polypropylene and polyethylene. The grafting process was carried out both through preliminary polymer hydroperoxide formation and through chain transfer reactions.

Polymer hydroperoxide induced grafting proceeds via direct free radical initiation of side chain growth and via hydrogen atom transfer from the hydrocarbon polymer to the polymethylmethacrylate radical. The resulting polymer radical may initiate further grafting of the monomer or become inactivated by reaction with

other radicals. In order to determine the rates of the separate reactions in the grafting process determinations were made of the rate constants of chain transfer between the polymethylmethacrylate radical and models of the hydrocarbon polymers. At the same time the contributions to the chain transfer reaction of radicals not participating in the grafting process were determined.

Grafting of polymethylmethacrylate also takes place on initiation of polymerization of the monomer in swollen polypropylene or polyethylene. Here the contributions to the chain transfer from the initiator and the methylmethacrylate radical were determined for the separate polymers. Since the grafting was carried out in swollen polymers the effect of viscosity of the medium on the course of the methylmethacrylate polymerization reaction was examined.

During the grafting of methylmethacrylate to polyethylene and polypropylene the possibility of crosslinking of these polymers arises.

Of particular interest is crosslinking of polypropylene in view of the fact that the direct reaction induced by ionizing radiation or by hydroperoxide decomposition is connected with certain complications brought about by degradation of the polymer backbone. In the case in question the formation of a crosslinked structure is due to recombination of the growing methylmethacrylate chains. The crosslinking of the graft polymer is hindered by the chain transfer reaction and by disproportionation during chain termination. In the case of methylmethacrylate the ratio between recombination and disproportionation is favorable to crosslinkage of the graft polymers, a fact which has been confirmed experimentally.

Based on the data concerning the chain transfer reactions and the conditions of formation and decomposition of polymer hydroperoxides a discussion has been presented of the most favorable procedures for grafting methylmethacrylate onto polypropylene and polyethylene and for the formation of crosslinked graft polymers.

Résumé

C'est le processus de greffage de méthacrylate de méthyle au polypropylène et polyéthylène qu'on a mis à l'analyse pendant l'investigation de modification chimiques des polymères hydrocarboniques. Le greffage s'effectuait, d'une part, avec une formation préliminaire des hydroperoxydes polymériques et, d'autre part, aux dépens des réactions qui ont lieu au transfert des chaînes.

Le greffage comprenant le stade de formation des hydroperoxydes polymériques s'effectue comme l'amorçage direct de croissance de chaîne latérale par des radicaux libres, qui se forment au cours de décomposition d'hydroperoxyde, ainsi qu'aux dépens de transfert d'un atome d'hydrogène du polymère hydrocarbonique au radical de polyméthylméthacrylate. Le radical de polymère hydrocarbonique obtenu peut ensuite amorcer le greffage de monomère présent ou bien se désactiver à la suite de réaction avec d'autres radicaux. Pour définir les vitesses des réactions particulières au processus de greffage on a déterminé les constantes de vitesse des réactions de transfert des chaînes entre le radical de polyméthylméthacrylate, et les composés de modèle pour les polymères hydrocarbonés. En même temps on a déterminé une partie des radicaux, participant au transfert de chaîne, mais ne participant pas au processus de greffage.

Le greffage de méthacrylate de méthyle se produit aussi au cours de polymérisation amorcée de ce monomère dans le polypropylène gonflé ou polyéthylène. Dans ce procédé de greffage on a déterminé une partie des réactions de transfert des chaînes de l'initiateur et radical de méthacrylate de méthyle pour les polymères isolés.

Au cours de greffage de méthacrylate de méthyle au polyéthylène et polypropylène apparaît la possibilité de réticulation de ces polymères. Le greffage est surtout intéressant pour le propylène. Le fait est que le greffage direct sous l'influence d'irradiation ionisante ou aux dépens de décomposition des peroxydes est lié avec certaines complications de processus puisque dans ces cas la destruction de chaîne principale de polypropylène se produit. Ici la formation de structure réticulée de polymère greffé est conditionnée par la recombinaison des chaînes croissantes de méthacrylate de méthyle. Le processus de greffage de polymère greffé est gêné par les réactions de transfert des chaînes et par la disproportionation à la rupture des chaînes. En cas de méthacrylate de méthyle le rapport de recombinaison et de disproportionation est favorable pour la formation des polymères greffés réticulés ce qui a été confirmé expérimentalement.

Sur la base des données obtenues au cours d'investigation des réactions de transfert des chaînes, des conditions de formation et de décomposition des hydroperoxydes polymériques sont discutées les conditions qui sont les plus favorables pour le processus de greffage de méthacrylate de méthyle au polypropylène et polyéthylène et celles de formation des polymères greffés réticulés.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ
С ПОЛИАМИДАМИ И ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ**

И. А. Тютюнский, З. И. Смелый, В. М. Быстров
(СССР)

Индицирование полимеризации ϵ -капролактама многоосновными кислотами приводит к образованию сетчатых полимеров [1]. При полимеризации капролактама в присутствии сополимеров акриловой кислоты образуются привитые полимеры [2]. Сополимеры метилакрилата со стиролом взаимодействуют с капролактамом, полимеризующимся в присутствии воды, с образованием привитых и трехмерных полимеров [3]. Вихтерле и Грегор [4] разработали способ получения привитых полимеров полиметакрилата и полиамида при низкой температуре, основанный на введении активного имидного звена в полимерную цепь. Привитый полимер карбоксиметилцеллюлозы и полиамида получен Роговиным [5].

В настоящей работе описаны методы синтеза и некоторые свойства продуктов взаимодействия карбоксилатных бутадиен-стирольных каучуков (КБСК) с ϵ -капролактамом и полиамидами. Как было показано нами ранее [6], при нагревании смесей карбоксилатного каучука с ϵ -капролактамом в прессе при 200-220° наблюдается присоединение ϵ -капролактама к каучуку, но реакция протекает медленно. Для ускорения реакции были использованы натрий, ускоряющий полимеризацию ϵ -капролактама, и эфират BF_3 .

Влияние натрия и эфирата BF_3 на скорость реакции

КБСК, содержащий 30% стирола и 1,25% метакриловой кислоты, экстрагированный ацетоном, смешивали с 16% (по весу) ϵ -капролактама на микровальцах. Смесь нагревали в электрическом прессе при различной температуре. Количество

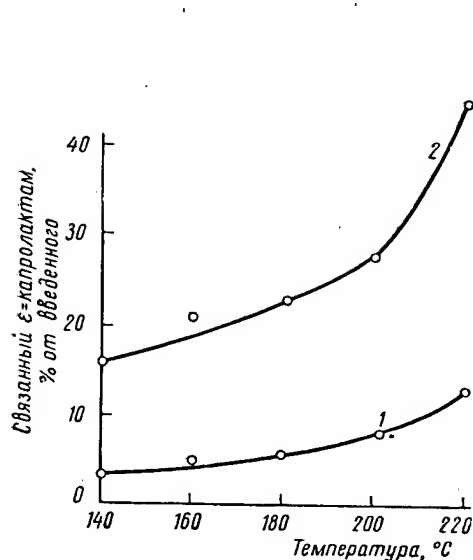


Рис. 1. Зависимость количества связанного ε-капролактама от температуры при нагревании в прессе 0,5 час.

1 — ε-капролактан; 2 — Na-ε-капролактан.

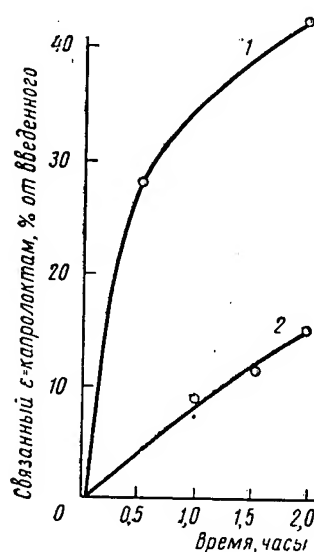


Рис. 2. Кинетика присоединения ε-капролактама (1) и Na-ε-капролактама (2) при нагревании в прессе при 200°.

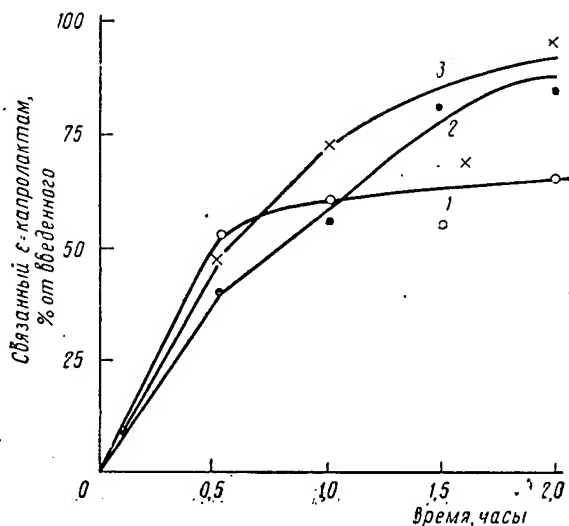


Рис. 3. Кинетика присоединения ε-капролактама при нагревании в прессе при 220° с эфиратом BF_3 . Концентрация эфирата BF_3 :

1—1%; 2—2%; 3—3%.

присоединенного ϵ -капролактама определяли по методике, описанной ранее [6]. Как видно из рис. 1, количество Na- ϵ -капролактама, присоединенного за 0,5 часа, в 2—3 раза превышает количество присоединенного ϵ -капролактама за то же время. На рис. 2 представлены данные по кинетике присоединения Na-капролактама и ϵ -капролактама при 200°. Присоединение Na-капролактама протекает с гораздо большей скоростью, чем присоединение ϵ -капролактама.

На рис. 3 представлены данные о кинетике присоединения ϵ -капролактама при 220° в присутствии эфирата BF_3 . Реакция с эфиратом BF_3 протекает приблизительно с той же скоростью, что и с Na-капролактамом. С увеличением количества катализатора несколько возрастает количество поликапролактама (гомополимера), экстрагируемого муравьиной кислотой.

Взаимодействие каучуков с различным содержанием карбоксильных групп с ϵ -капролактамом, полимеризующимся в присутствии воды

Для выяснения влияния содержания карбоксильных групп в каучуке и соотношения капролактама: каучук на состав продуктов реакции были поставлены опыты с каучуками с различным содержанием карбоксильных групп. Смеси каучука с капролактамом готовили на микровальцах и прогревали 10 час.

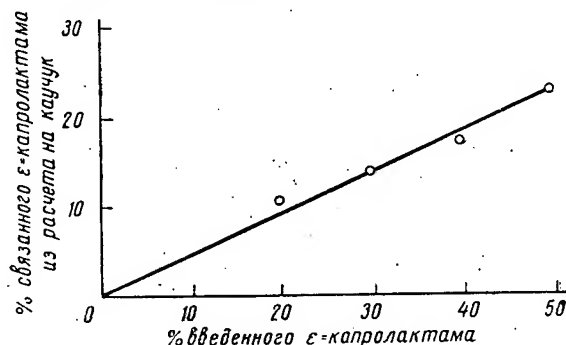


Рис. 4. Зависимость количества присоединенного ϵ -капролактама от его количества, введенного в смесь. Содержание метакриловой кислоты в полимере 15%.

в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 220°, в присутствии 1% воды.

В продуктах реакции определяли содержание присоединенного ϵ -капролактама, не экстрагируемого ацетоном и муравьиной

кислотой, весовым методом и по связанному азоту, оцениваемому фотометрически [7], а также микрометодом Кьельдаля [8]. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Присоединение ϵ -капролактама к карбоксилатным каучукам при 220° за 10 час. в присутствии 1% воды.

Содержание карбоксильных групп в каучуке, %	Количество введенного ϵ -капролактама, %	% от введенного ϵ -капролактама				% от каучука	
		ацетоновый экстракт	экстракт в HCOOH	суммарный экстракт	связанный капролактама	связанный капролактама по экстракции	связанный капролактама по содержанию азота
1	40	12,5	34,5	47	53	21,2	23,8
1	30	13,4	43,2	56,6	43,4	13	—
1	20	31,4	22,6	54	46	9,2	—
3	30	20,4	22,2	42,6	57,4	17,2	—
3	30 ¹	37,5	30,0	67,5	32,5	9	—
4	50	9,3	67,4	77	23	11,5	—
4	20	13	7	20	80	—	16,0
4	30 ¹	57,5	4,5	62	38	11,4	—
5	50	14	39	53	47	23	—
5	40	25	7,5	32,5	67,5	—	27
5	30	24,6	38,8	63,4	37,6	—	11,6
5	20	3	17	20	80	16	14,8
10	20	48,5	27,5	76,0	24	4,8	—
10	30 ¹	27,8	26,4	54,2	45,8	13,7	11,9
15	50	10,3	41	51,3	48,7	24,3	23
15	40	26,7	31,6	58,3	42,7	17	19,5
15	30	18,2	36,8	55	45	13,5	13,1
15	20	29,2	17,8	47	53	10,6	9

¹ Смесь нагревали в отсутствие воды.

Между содержанием карбоксильных групп в полимере и количеством присоединенного ϵ -капролактама не обнаружено прямой зависимости. В присутствии воды количество присоединенного ϵ -капролактама существенно повышается. Между количеством введенного в смесь капролактама и его количеством, присоединенным к каучуку, наблюдается линейная зависимость (рис. 4).

При всех изученных соотношениях каучук: капролактама образуется большое количество гомополимера (поли- ϵ -

капролактама). Продукты взаимодействия нерастворимы в бензоле, диметилформамиде, м-крезоле, этилацетате, феноле, однако значительно набухают как в неполярном растворителе (бензол), так и в полярном (этилацетат), и особенно в их смеси (табл. 2). Эти результаты свидетельствуют о дифильности продуктов взаимодействия, обусловленной наличием в них полярной и неполярной части.

Таблица 2

Растворимость и набухание продуктов взаимодействия КБСК с ϵ -капролактамом и полиамидами

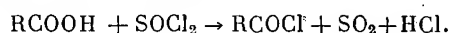
Содержание мет-акриловой кислоты в исходном каучуке, %	Способ модификации КБСК	Содержание ϵ -капролактама или полиамида в пересчете на ϵ -капролактан, %	Растворимость, %			Набухание геля, %		
			в бензоле	в этилацетате	в смеси бензола и этилацетата (1:1)	в бензоле	в этилацетате	в смеси бензола и этилацетата (1:1)
3	Присоединение ϵ -капролактама при полимеризации с H_2O	26,4	—	—	—	248	197	334
4	То же	16,0	—	—	—	283	238	380
1	Присоединение нейлона 66 со степенью полимеризации 11, концевые группы $-NH_2^1$	7,94	41,3	40,52	62,62	1078,0	404,0	2216
1,25	Присоединение циклов ϵ -капролактама 1	4,21%	58,5	15,0	100	6230	282,0	Раст-воряется

1 Реакцию проводили с каучуками, обработанными тионилхлоридом.

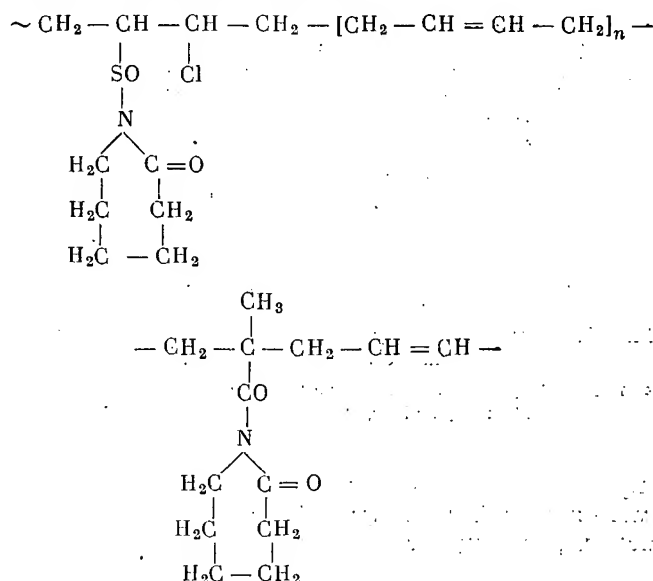
Взаимодействие ϵ -капролактама и полиамидов с каучуками, обработанными тионилхлоридом

Так как реакция ϵ -капролактама с КБСК протекает при высокой температуре, вызывающей ухудшение свойств каучука вследствие деструкции, была изучена возможность синтеза, идущего через стадию введения в молекулу каучука более реакционноспособных групп, чем карбоксильные. КБСК предварительно обрабатывали тионилхлоридом в растворе или в смеси, обеспечивающем возможность смешения в атмосфере инерт-

ного газа. Известно, что тионилхлорид реагирует с карбоксильными группами [9], по схеме:



Было показано, что КБСК, обработанный тионилхлоридом, реагирует с ϵ -капролактамом, Na-капролактамом, Na-поликапролактамом и Na-полигексаметилендиаминоадипинатом на холоду и при нагревании как в растворах, так и в смеси. При проведении реакции в смеси образуются частично структурированные полимеры. Na-Капролактан и Na-замещенные полиамиды реагируют также с бромированными натуральными и бутадиен-стирольными каучуками. Была проведена серия опытов с каучуками, содержащими различное количество стирола и метакриловой кислоты, причем полученные продукты, по-видимому, имели следующее строение:



Изучение спектров поглощения (рис. 5) показывает, что полученные продукты поглощают сильнее, чем исходные каучуки, в области $1630-1700 \text{ см}^{-1}$, что соответствует сильному поглощению амидов, и в области $1280-1300 \text{ см}^{-1}$, что соответствует поглощению соединений, содержащих связи $\text{S}=\text{O}$ и $-\text{S}(\text{O})-\text{N}$ в этой области спектра [10]. Изучение адгезии полученных продуктов к полиамидным пленкам (табл. 3) показало, что адгезия к полиаидам при повышенной температуре клеевого шва значительно повышается.

Присоединение тионилхлорида к двойным связям было подтверждено тем, что натуральный каучук, обработанный тионилхлоридом, также взаимодействует с ϵ -капролактамом на холоду с образованием продукта, содержащего 9—10% присоединенного ϵ -капролактама. При взаимодействии метилового эфира

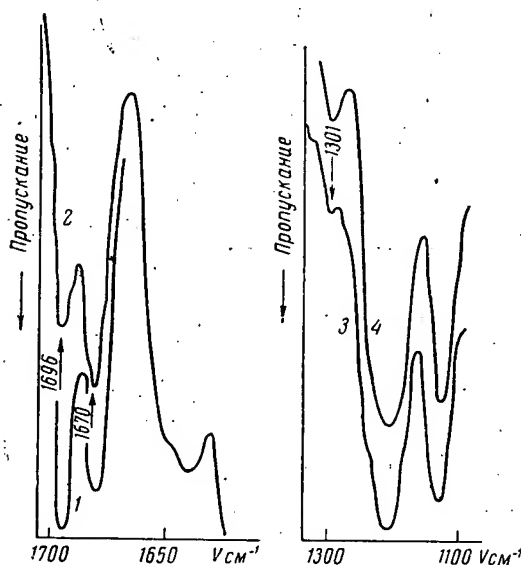
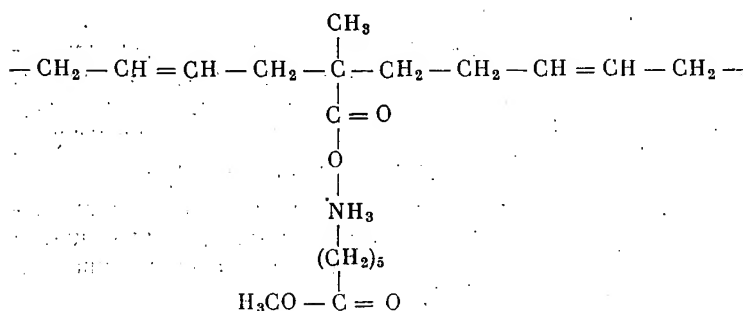


Рис. 5. Спектры поглощения продуктов взаимодействия каучуков с ϵ -капролактамом.

1,4—исходный бутадиеновый каучук с 1,25% метакриловой кислоты;
2,3—каучук с 5,6% циклов капролактама.

аминокапроновой кислоты на холоду с каучуком, содержащим 1,25% метакриловой кислоты, образуются соли аминокaproновой кислоты, имеющие строение:



Полученные соли также обладают повышенной адгезией к полиамидным пленкам (табл. 3).

Таблица 3

Адгезия модифицированных продуктов к полиамидным пленкам

№ п/п	Состав исходных науценов		содержание ϵ -капролактама, %	Температура прогрева склеенных образцов 100°			
	содержание стирола, %	содержание метакриловой кислоты, %		Адгезия, г/см		Когезия, г/см	
				исходного продукта	модифицированного продукта	исходного продукта	модифицированного продукта
1	30	1	1,07	210	515	1445	—
2	30	1,25	2,8	210	400	1445	3550
3	30	2	1,6	200	220	—	—
4	30	3	3,6	204	460	—	4400
5	0	1,25	5,6	—	—	932	1000
6	10	1,75	4,2	—	—	2408	2920
7	30	1,25	6,4	210	450	1145	4300
8	50	1,25	3,46	236	788	—	3837
9	30	0,3	5,4	—	—	1040	2320
10	30	0,5	2,6	—	—	1090	1250
11	30	2,0	13,6	Опыты не дублировали из-за большой жесткости склеенных образцов (при 20°).			
12	30	3,0	20,0				

1 — 4 — соль метилового эфира ϵ -аминонапроновой кислоты; 5 — 11 — науценов с циклами ϵ -капролактама; 12 — науценов с поли- ϵ -капролактамом.

Авторы выражают благодарность Павлову за снятие ИК-спектров и Смелой за определение адгезии образцов, а также проф. Догадкину, проф. Воюцкому и Вакуле за обсуждение результатов.

Литература

1. P. J. Flory, J. R. Schaefgen, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2709, 1948.
2. P. J. Flory, Пат. США 2524045.
3. C. B. Chapman, L. Valentine, J. Polymer Sci., 34, 127, 1957.
4. O. Wichterle, W. Gredor, J. Polymer Sci., 34, 127, 1959.
5. З. А. Роговин, У Жун-жуй. Высокомолек. соед., 1, 1630, 1959.
6. И. А. Туторский, З. Смелый, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 1, 1652, 1959.
7. R. Winkler, Potravinárský průmysl P., 9, 498, 1958.

8. Р. Ленстед, Дж. Элвидж, М. Волли, Дж. Вилкинсон. Современные методы исследования в органической химии. М., ИЛ, 1959, стр. 163.
9. Н. Меуер, Monatsh., 22, 109, 915, 1901. И. Губен. Методы органической химии, 2, стр. 352, М., ИЛ.
10. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. М. ИЛ 1957, 291, 417, 250.

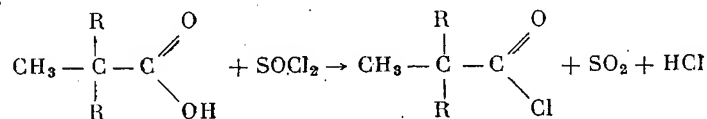
Summary

Mixtures of carboxylated butadienestyrene rubbers containing at 30% styrene, 1, 3, 4, 5, 10 and 15% methacrylic acid (MAC) have been investigated with ϵ -caprolactam in a melt or in masticated mixtures for 10 hours at 220°. The lactam has been found to add to the rubber both in the presence and in the absence of water, as was shown by extraction of the resultant specimens with acetone, followed by formic acid and determination of nitrogen in the extracts.

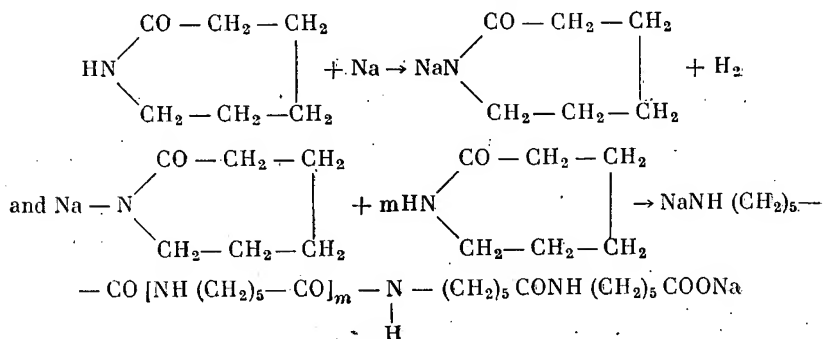
The compression heating of carboxylated butadienestyrene rubber, containing at 30% styrene 1% methacrylic acid, with ϵ -caprolactam at 200–220° leads to addition of the lactam to the rubber. BF_3 served as reaction catalyst.

Methods have been developed for the synthesis of graft and modified carboxylated butadienestyrene rubbers and polyamides through the stage of rubber acid chlorides and sodium (potassium) derivatives of the polyamides.

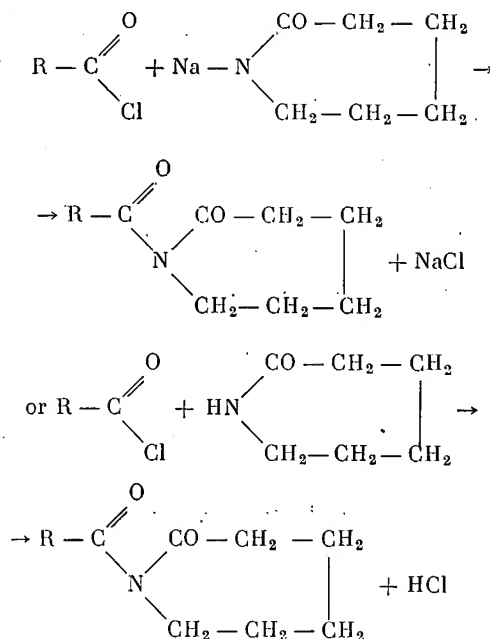
The rubber acid chlorides are obtained according to the reaction:



The polyamide derivatives, according to the reaction:



Modification of the carboxylated butadienestyrene rubber with ϵ -caprolactam has been carried out according to the reaction:



Rubbers were employed with a MAC content of 0.3 to 10%.

The modified rubbers possess greater strength characteristics than the original carboxylated polymers. They are less soluble in pure benzene and soluble in benzene-ethyl acetate mixtures.

Insoluble cross-linked polymers are obtained on reaction of the rubber acid chlorides with sodium substituted polyamides. Under particular conditions soluble products are formed.

The products possess enhanced adhesion to polyamide films and ensure a strong bonding between rubber and fabric in rubber-textile goods.

Résumé

On chauffait pendant 10 heures à 220° les mélanges des caoutchoucs butadiène-styréniques carboxylés, contenant à 30% de styrène 1, 3, 4, 5, 10 et 15% d'acide méthacrylique (AMA) avec l' ϵ -caprolactame en fusion ou en mélanges malaxés.

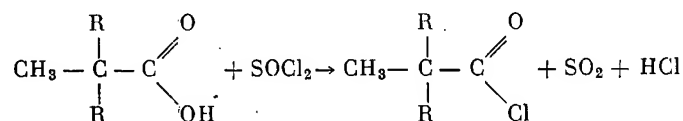
On observe l'addition de ϵ -caprolactame au caoutchouc en présence d'eau aussi bien qu'en son absence ce qui est prouvé.

par l'extraction des échantillons obtenus à l'aide d'acétone, puis d'acide fumarique et par l'identification de la teneur en azote des produits extraits.

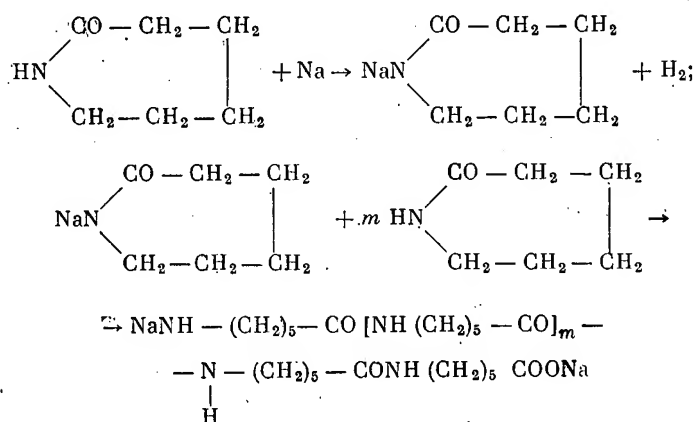
En chauffant les mélanges du caoutchouc styrolène-butadiénique carboxylés contenant pour 30 % de styrolène 1 % d'acide méthacrylique avec l' ϵ -caprolactam sous pression, à 200–250° C on observe l'addition d' ϵ -caprolactame au caoutchouc. Comme catalyseur est employé BF_3 .

On a mis au point les méthodes de la synthèse des polymères greffés et modifiés du caoutchouc styrolène-butadiénique et des polyamides via les stades du chlorure d'acide de caoutchouc et de polyamide substitué par sodium ou potassium.

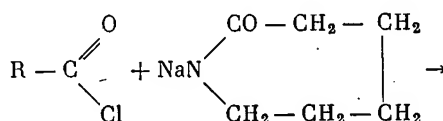
Le chlorure d'acide est obtenu selon le schéma:

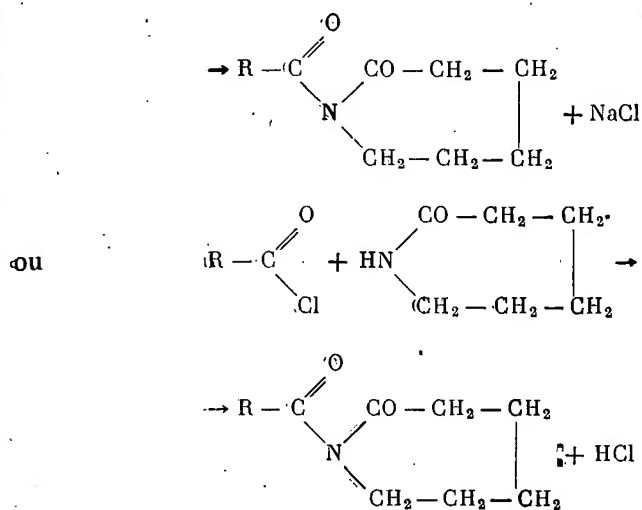


Les polyamides substitués étaient obtenus suivant le schéma:



On a réalisé la modification du caoutchouc styrolène — butadiénique carboxyle par ϵ -caprolactame selon le schéma:





On a employé des caoutchoucs dont la teneur en AMA allait de 0,3% à 10%.

Les caoutchoucs modifiés possèdent une plus grande résistance que les polymères carboxylés, dissolvent pas dans le benzène pur et bien dans les mélanges de benzène avec l'acétate d'éthyle.

Lors de la réaction du chlorure d'acide du caoutchouc avec les polyamides substitués par Na dans un mélangeur on obtient des produits greffés insolubles. Les produits solubles sont obtenus par synthèse dans des conditions spéciales.

Les produits obtenus possèdent une adhésion élevée envers les films polyamidiques et assurent une haute stabilité de la liaison entre le caoutchouc et les éléments de tissu dans les articles en tissus caoutchoutés.

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин
(СССР)

Нами было найдено, что привитые сополимеры могут быть получены реакцией переэтерификации, проводимой между гетероцепными сложными полиэфирами и карбоцепным сложным полиэфиром — полиметилметакрилатом [1—3]. В тех случаях, когда прививаемый гетероцепной полиэфир имеет кристаллическую структуру, привитый сополимер также имеет кристаллическую или газокристаллическую структуру; если же прививаемый полиэфир аморфен, то в результате прививки получается аморфный привитый сополимер. Степень кристалличности привитого сополимера зависит от числа привитых боковых цепей, приходящихся на одно и то же число элементарных звеньев основной цепи аморфного полимера.

Установлено, что в реакцию переэтерификации вступает весь взятый полиметилметакрилат; в то же время всегда остается часть сложного гетероцепного полиэфира, не вступившего в реакцию. При взаимодействии полипентаметилендиовалерианата с полиметилметакрилатом образуются привитые сополимеры, содержание серы в которых прямо пропорционально содержанию полипентаметилендиовалерианата в исходной смеси полимеров.

Увеличение числа привитых боковых цепей сопровождается понижением характеристической вязкости и увеличением константы Хаггинса. Понижение характеристической вязкости не является следствием деструкции основной цепи, так как метанолиз привитых сополимеров приводит к регенерации исходного полиметилметакрилата. Увеличение константы Хаггинса указывает на повышение симметрии клубка, в который сворачивается молекула привитого сополимера в растворе. Такое сворачивание может происходить вследствие взаимодействия

боковых цепей гетероцепного полиэфира, приводящего к образованию областей кристаллической структуры. Растворы таких свернутых молекул будут иметь меньшую вязкость, что и наблюдалось нами у всех привитых сополимеров, полученных прививкой кристаллических гетероцепных полиэфира на полиметилметакрилат.

На рис. 1 приведено изменение характеристической вязкости и константы Хаггинса у привитых сополимеров, полученных из полиметилметакрилата и полиэтиленсебагината или полипентаметилендиовалерианата в зависимости от содержания сложного гетероцепного полиэфира в исходной смеси полимеров. Интересно отметить, что в случае прививки полиэтиленсебагината характеристическая вязкость понижается быстрее, чем в случае прививки полипентаметилендиовалерианата; константа Хаггинса возрастает быстрее также в случае прививки полиэтиленсебагината. Это может быть объяснено тем, что привитые цепи полиэтиленсебагината взаимодействуют друг с другом сильнее, чем цепи полипентаметилендиовалерианата; в последних относительно небольшое содержание сложноэфирных групп, ответственных, по-видимому, за такое взаимодействие, меньше и, кроме того, цепи полипентаметилендиовалерианата менее жестки, так как они содержат атомы серы.

Изучение термомеханических свойств полученных привитых сополимеров показало, что прививкой кристаллических гетероцепных полиэфира на полиметилметакрилат температура размягчения полиметилметакрилата может быть повышена. На рис. 2 приведены термомеханические кривые привитых сополимеров, обладающих высокой температурой размягчения. Следует отметить, что температура размягчения привитых

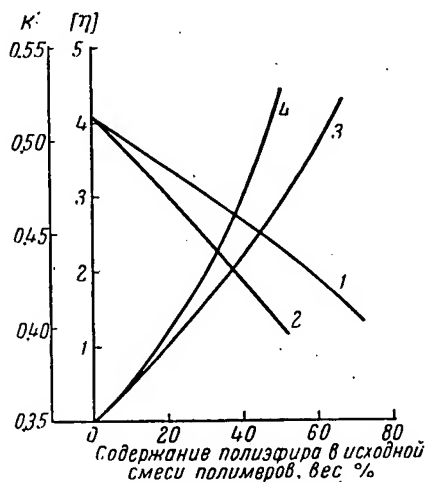


Рис. 1. Характеристическая вязкость и константа Хаггинса привитых сополимеров.

1 — характеристическая вязкость привитого сополимера из полиметилметакрилата и полипентаметилендиовалерианата (сополимер 1), 2 — характеристическая вязкость привитого сополимера из полиметилметакрилата и полиэтиленсебагината (сополимер 2), 3 — константа Хаггинса сополимера 1, 4 — константа Хаггинса сополимера 2.

сополимеров зависит как от природы прививаемого полиэфира, так и от числа привитых боковых цепей. Привитые сополимеры с наилучшими термомеханическими свойствами получают при оптимальных соотношениях реагирующих веществ. Повышение температуры размягчения привитых сополимеров может быть объяснено структурированием вследствие образования областей кристаллического строения, включающих привитые цепи нескольких основных цепей; привитые цепи одной основной цепи могут участвовать в образовании нескольких обла-

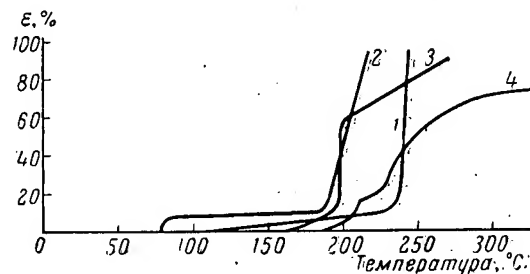


Рис. 2. Термомеханические свойства привитых сополимеров:

1 — полиметилметакрилат-полиэтиленазеланинат (1:1), 2 — полиметилметакрилат-полиэтиленсебацнат (2:1), 3 — полиметилметакрилат-смешанный полиэфир 1 [2] (1:1), 4 — полиметилметакрилат-полипентаметилэтидидивалерианат (5:1).

стей кристаллической структуры. Таким образом, образование областей кристаллической структуры можно сравнить с вулканизацией, приводящей к образованию лабильных поперечных связей.

Прививка сложных гетероцепных полиэфиров на полиметилметакрилат влияет и на механические свойства получающихся привитых сополимеров. На рис. 3 в качестве примера приведены прочность на разрыв и разрывные удлинения пленок привитых сополимеров различного состава, полученных из полиметилметакрилата и полипентаметилэтидидивалерианата; пленки получали прессованием при 350—400°. Из рис. 3 видно, что увеличение содержания гетероцепного полиэфира в исходной смеси полимеров приводит к уменьшению разрывной прочности привитого сополимера; одновременно происходит увеличение разрывного удлинения и пленки становятся более эластичными. Аналогично ведут себя привитые сополимеры, полученные из других гетероцепных полиэфиров. Уменьшение прочности на разрыв по мере увеличения числа привитых цепей объясняется увеличением расстояния между основными цепями на большей протяженности этих цепей, уменьшением

плотности упаковки по мере роста числа боковых цепей. Свертывание молекул в клубки, о чем было сказано ранее, и увеличение расстояния между основными цепями повышает способность привитых сополимеров к деформациям, что и проявляется в увеличении разрывного удлинения.

Взаимодействие полиметилметакрилата с гетероцепными сложными полиэфирами, приводящее к образованию привитых сополимеров, протекает с достаточно высокой скоростью. В качестве примера на рис. 4 показан выход привитого сополимера при различных температурах в зависимости от продолжительности реакции между равновесными количествами полиметилметакрилата и полипентаметилендиовалерианата.

Нами было установлено, что привитые сополимеры с основной полиметилметакрилатной цепью и боковыми полиэфирными цепями могут быть синтезированы нагреванием смесей метилметакрилата с алифатическими ω -оксикислотами в присутствии катализаторов, например *n*-толуолсульфокислоты. Привитые сополимеры образуются в результате одновременного течения реакций полимеризации, поликонденсации и перэтерификации. Увеличение содержания оксикислоты, например ω -оксипеларгоновой кислоты, в исходной смеси мономеров приводит к понижению характеристической вязкости образующихся привитых сополимеров (см. рис. 5). Интересно отметить, что полиметилметакрилат, полученный в результате метанолиза привитых сополимеров, имеет более высокую характеристическую вязкость, чем соответствующий привитый сополимер. Это указывает на то, что молекулы полученных таким методом привитых сополимеров свернуты в клубки. Уменьшение длины основной полиметилметакрилатной цепи по мере увеличения содержания

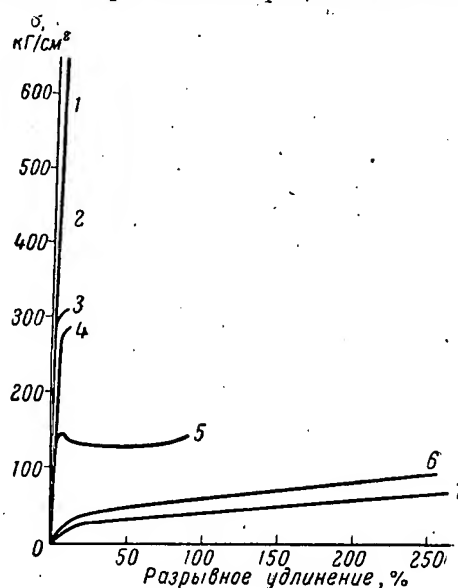


Рис. 3. Механические свойства привитых сополимеров из полиметилметакрилата и полипентаметилендиовалерианата, взятых в соотношении: 1 — 1 : 0, 2 — 10 : 1, 3 — 10 : 2, 4 — 10 : 4, 5 — 10 : 7, 6 — 10 : 10, 7 — 10 : 15

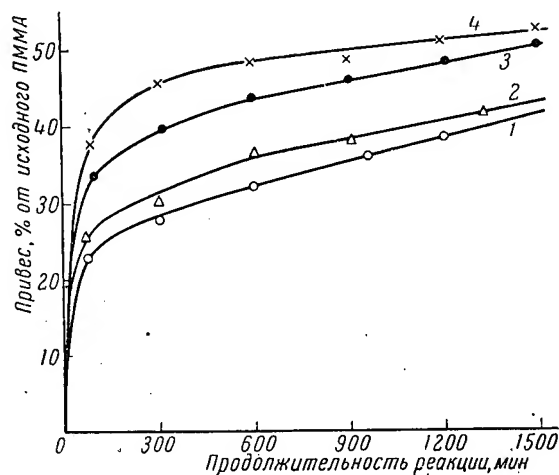


Рис. 4. Влияние продолжительности реакции на выход привитого сополимера (полиметилметакрилат: полипентаметилендиовалерианат = 1:1). 1 — 69°, 2 — 75°, 3 — 90°, 4 — 120°.

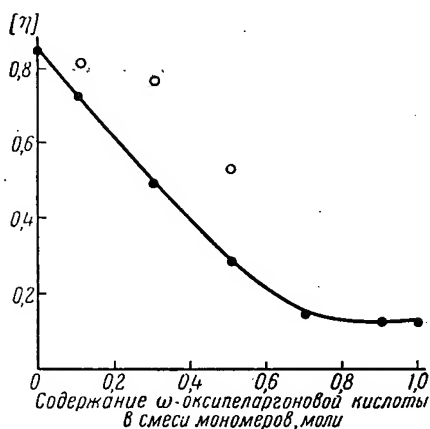


Рис. 5. Характеристическая вязкость привитых сополимеров из метилметакрилата и ω -оксипальмитиновой кислоты и регенерированного из них полиметилметакрилата (O).

ω -оксипеларгоновой кислоты в исходной смеси мономеров объясняется тем, что оксикислота и полиэфир, образующийся в результате ее поликонденсации, являются регуляторами роста цепи полиметилметакрилата. Подтверждение того, что полиэфир также является регулятором роста цепи мы видим в том, что при полимеризации метилметакрилата в присутствии полиэфира, полученного поликонденсацией ω -оксипеларгоновой кислоты, повышение концентрации полиэфира приводит к понижению характеристической вязкости как образующихся привитых сополимеров, так и полиметилметакрилата, полученного метанолизом последних.

Нами было найдено, что привитые сополимеры, в которых основная цепь образована полиметилметакрилатом, а боковые цепи — сложными гетероцепными полиэфирами, могут быть получены сополимеризацией метилметакрилата с продуктом взаимодействия хлорангидрида метакриловой кислоты с полиэфиром, синтезированным поликонденсацией какой-либо алифатической оксикислоты. Этот метод позволяет получать привитые сополимеры с желаемым числом боковых цепей определенного строения и с желаемой длиной этих боковых цепей. Основные закономерности этой реакции и свойства получаемых привитых сополимеров изучаются.

Литература

1. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1336.
2. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1566, 1959.
3. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1733, 1959.

Summary

It has been shown for the first time that mutual transesterification between carbochain polyesters (polymethylmethacrylate) and heterochain polyesters may be used for synthesizing graft copolymers.

The graft copolymers obtained from polymethylmethacrylate and crystalline polyesters are crystalline and of high softening temperatures. The grafting of amorphous polyesters yields amorphous graft copolymers.

Increase in the number of graft side chains is accompanied by a fall in intrinsic viscosity of the copolymer and by a rise in value

of the Huggins constant. The fall in the intrinsic viscosity is not the result of a degradation process, since polymethylmethacrylate may be regenerated by methanolysis of the graft copolymers. The intrinsic viscosity of the regenerated polymethylmethacrylate is equal to that of the initial polymer.

Graft copolymers from polymethylmethacrylate and heterochain polyesters possess less strength and larger ultimate elongation than polymethylmethacrylate.

It has also been established that on heating mixtures of methylmethacrylate and ω -hydroxyacids in the presence of a catalyst graft copolymers form by simultaneous polymerization, polycondensation and mutual transesterification reactions. Some correlations in this process and the properties of the resultant graft copolymers have been studied.

Résumé

On a montré pour la première fois que la réaction de transesterification entre le polyester à chaîne carbonique polyméthacrylate de méthyle et les polyesters à chaîne hétéro-atomique peut être utilisé dans le but d'obtenir les copolymères greffés.

On a établi que les polymères greffés, obtenus à partir de polyméthacrylate de méthyle et de polyesters cristallins, sont cristallins et ont une haute température de ramolissement. Par suite de greffage des polyesters amorphes se forment les copolymères greffés amorphes.

L'augmentation de nombre des chaînes latérales greffées est suivie par la diminution de viscosité caractéristique du copolymère greffé et par l'augmentation de constante Huggins. Cette diminution de viscosité caractéristique n'est pas la conséquence des processus de destruction, car par la méthanolyse des copolymères greffés est polyméthacrylate de méthyle dont la viscosité caractéristique est égale à celle de polyméthacrylate de méthyle régénéré.

Les copolymères greffés, obtenus à partir du polyméthacrylate de méthyle et des polyesters à chaîne hétéro-atomique possèdent une moindre résistance et un plus grand allongement de rupture que le polyméthacrylate de méthyle.

On a fixé pour la première fois que les mélanges du méthacrylate de méthyle et des ω -oxyacides étant chauffés en présence de catalyseur donnaient les copolymères greffés par suite des réactions de polymérisation, polycondensation et transesterification qui ont lieu en même temps. Certaines régularités de ce processus et les propriétés des polymères greffés obtenus ont été étudiées.

25X1

Page Denied

Next 36 Page(s) In Document Denied

РОЛЬ ИСТОЧНИКА СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ СТРУКТУРИРОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

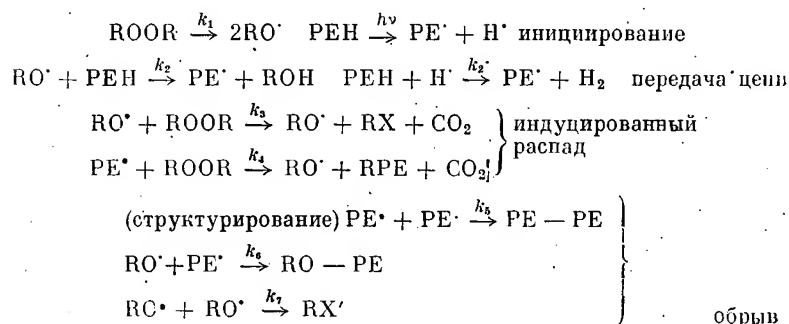
Р. Радо, М. Лазар

(Чехословакия)

Структурирование полиэтилена можно осуществить при помощи разных источников, образующих свободные радикалы, например ультрафиолетового света, ионизирующего излучения большой интенсивности и органических перекисей. Кинетика и механизм процесса структурирования зависят, в первую очередь, от источника, примененного при структурировании полиэтилена, а в случае перекисей — от химизма распада перекиси и реакции первичных радикалов с макромолекулами полиэтилена.

На основании кинетического анализа конкретно решаемого специфического случая структурирования полиэтилена перекисью бензоила [1], мы можем судить об отдельных возможностях кинетики образования поперечных связей по реакциям использованного источника свободных радикалов.

Из общей схемы возможных реакций, ведущих к образованию поперечных связей, мы выводим кинетические соотношения для отдельных обсуждаемых случаев.



ROOR — молекула любой перекиси, PEH — полиэтилен,
 RO' — первичный радикал, PE' — полимерный радикал,
 H' — свободный радикал водорода, ROH — про-
 дукт передачи цепи,
 RX, RX' — продукты реакций первичного радикала с
 перекисью,
 RPE, RO — PE — продукты реакций первичного радикала
 с полиэтиленом
 и PE — PE — поперечная связь.

Из указанной схемы видно, что поперечные связи образуются рекомбинацией полимерных радикалов, независимо от источника, примененного при структурировании.

Структурирование при помощи излучения

При применении излучения, после поглощения энергии возбужденные молекулы диссоциируют, образуется водород и мигрирующие полимерные радикалы образуют поперечные связи. Возникший атом водорода достаточно подвижен и легко отнимает из полимера следующий атом водорода. Таким образом в результате единого первичного действия образуются два полимерные радикала или одна поперечная связь и одна молекула водорода. Возникающее число поперечных связей и количество возникающего водорода прямо пропорциональны поглощенной дозе излучения. Так как в обрыве цепи участвуют только полимерные радикалы, то из приведенной схемы следует, что

$$[PE - PE] = \Delta H_2 = h\nu [PEH] t. \quad (1)$$

Такое линейное соотношение было экспериментально доказано разными авторами [2, 3, 4].

Образование поперечных связей при мономолекулярном распаде перекиси

В этом случае полимерные радикалы уже не образуются непосредственно, а только при вторичной реакции передачи. Проанализируем сначала более простой случай, при котором перекись распадается только мономолекулярно. При полной передаче первичных радикалов обрыв протекает только вследствие рекомбинации полимерных радикалов. Поэтому число поперечных связей определяется мономолекулярной затратой перекиси (X)

$$x = (1 - e^{-k_1 t}) [ROOR] \quad (2)$$

Однако, если возникшие первичные радикалы количественно не передаются полимеру, то поперечные связи образуются

только в том случае, если $k_7 = 0$, т. е. если число образующихся полимерных радикалов будет больше числа первичных радикалов. Так как при распаде молекулы перекиси возникают два радикала, то скорость передачи может достигнуть удвоенной скорости распада перекиси. Уравнение, которое в этом случае в общем выражает соотношение между образованием поперечных связей и концентрацией перекиси, имеет форму

$$[PE - PE] = (K - 1)x \quad (3)$$

K — постоянная передачи, выражающая отношение между скоростью передачи и скоростью распада перекиси. Эту постоянную можно определить экспериментально по результату аналитического определения расхода перекиси и возникновению продукта передачи (РОН). Численное значение K может колебаться в пределах от 0 до 2, но для случая структурирования практическое значение имеет лишь интервал от 1 до 2. Как следует из формулы (3), структурирование не происходит при значении K меньше 1. В крайнем случае, когда $K = 2$, скорость образования поперечных связей равна скорости распада перекиси.

Структурирование в процессе цепного распада перекиси

При структурировании полиэтилена в процессе цепного распада перекиси существуют два основных возможных вида реакций индуцированного распада. Исчерпывание перекиси индуцированным распадом может быть вызвано реакцией или первичного, или полимерного радикала с молекулой перекиси, как об этом свидетельствует приведенная схема. Поэтому и кинетические уравнения, выражающие соотношение между образованием поперечных связей и начальной концентрацией перекиси, или же временем реакции, будут зависеть от типа реакции индуцированного распада.

Индукцированный распад порядка 1,5

Проанализируем случай цепного распада перекиси, при котором индуцированный распад осуществляется с помощью взаимодействия полиэтиленовых радикалов с молекулами перекиси; это значит, что данный распад — порядка 1,5 [5]. При обрыве $PE \cdot + PE \cdot$ для структурирования является эффективным только самопроизвольный распад (x'). Он определяет возникновение поперечных связей и его можно выразить интегралом произведения постоянной скорости и моментальной

концентрации перекиси в пределах от 0 до t

$$x' = \int_0^t k_1 \frac{[\text{ROOR}] dt}{[A(a+1)-a]^2} = \frac{2k_1^2}{k_i^2} \times \\ \times \left[(a+1) - \frac{A(a+1)}{A(a+1)-a} - 2,303 \log \frac{A(a+1)-a}{A} \right], \quad (4)$$

где $A = e^{0.5 k_i t}$, $a = \frac{k_i}{k_1} [\text{ROOR}]^{0.5}$, k_1 и k_i — постоянные

скорости самопроизвольного и индуцированного распада, $[\text{ROOR}]$ — начальная концентрация перекиси, t — время реакции.

Моментальную концентрацию перекиси мы получили путем решения известного дифференциального уравнения для общей затраты перекиси

$$-\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = k_1 [\text{ROOR}] + k_i [\text{ROOR}]^{1.5} \quad (5)$$

Однако полученное соотношение (4) справедливо только тогда, если k_6 и k_7 равны нулю. Если же радикалы, образующиеся при распаде перекиси, количественно не израсходуются при реакции передачи, то при обрыве, в зависимости от обстоятельств, представлена также и реакция типа $\text{PE} \cdot + \text{RO} \cdot$, не эффективная для структурирования. Эта часть цепной реакции с неэффективным обрывом является реакцией первого порядка и поэтому ее значение по формуле (2) будет

$$(2 - K)(1 - e^{-k_i t}) [\text{ROOR}]$$

(K имеет такое же значение, как и выше).

Если долю неэффективного обрыва вычесть из самопроизвольного распада, то получим соотношение, которое в общем процессе выражает для данного случая зависимость образования поперечных связей от концентрации перекиси и времени структурирования

$$[\text{PE} - \text{PE}] = x' - (2 - K)(1 - e^{-k_i t}) [\text{ROOR}] \quad (6)$$

И здесь структурирование протекает только тогда, когда K больше единицы, т. е. если концентрация полимерных радикалов больше, чем концентрация первичных. Если значение K будет больше единицы, то скорость структурирования увеличивается; при $k_6 = 0$ мы получим $K = 2$ и поэтому образование поперечных связей определяется тратой перекиси на самопроизвольный распад, так как часть цепного распада первого порядка равна нулю.

Индукцированный распад второго порядка

Нам остается вывести еще один теоретически возможный случай структурирования при цепном распаде, при котором реакция первичных радикалов вызывает затрату перекиси на индуцированный распад. Это распад второго порядка [5]. В том случае, когда обрыв происходит исключительно вследствие взаимной дезактивации двух полимерных радикалов, образование поперечных связей определяется опять лишь самопроизвольным распадом (x''), который по тем же соображениям, как и в предыдущем случае, будет составлять

$$x'' = \frac{k_1}{k_i} \left\{ 2,303 \log \times \right. \\ \left. \times \left[\left(\frac{k_i}{k_1} [\text{ROOR}] + 1 \right) e^{k_1 t} - \frac{k_i}{k_1} [\text{ROOR}] \right] - k_1 t \right\}. \quad (7)$$

Однако, если полимерные радикалы теряются при обрыве также и вследствие реакции с первичными радикалами, то часть эффективного самопроизвольного распада, уже непосредственно образующая поперечные связи, определяется введением дальнейшей кинетической постоянной k_p (отношение передачи и индуцированного распада; $(k_p = \frac{k_3}{k_3} [\text{ПЕН}])$ по следующему соотношению:

$$[\text{PE} - \text{PE}] = \left(\frac{k_p k_i}{k_1} \right) x'' \quad (8)$$

В одном из крайних случаев, когда обрыв обуславливается лишь реакцией $\text{PE}^* + \text{RO}^*$, мы получим $k_i = \frac{k_1 k_3}{k_2 [\text{ПЕН}]}$ и скорость образования поперечных связей равна нулю, что также логически следует из исходного условия. Во втором крайнем случае, когда обрыв вызывается лишь типом реакции

$\text{PE}^* + \text{PE}^*$, получается $k_i = \frac{2k_1 k_3}{k_2 [\text{ПЕН}]}$ и скорость образования поперечных связей равна скорости самопроизвольного распада перекиси. В зависимости от взаимоотношения между обеими реакциями обрыва, полученное число поперечных связей может колебаться от нуля до концентрации, отвечающей молярному количеству самопроизвольно распавшейся перекиси.

При структурировании полиэтилена при помощи перекиси бензоила мы определили [1, 6], что индуцированный распад перекиси представлен реакцией бензильокси-радикалов с молекулами перекиси и поэтому он отвечает последнему проанализированному случаю. Определенные экспериментальным путем значения кинетических постоянных самопроизвольного

распада (k_1), индуцированного распада (k_i) и передачи (k_p) являются

$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{26} \exp\left(-\frac{50\,500}{RT}\right) \text{сек}^{-1},$$

$$k_i = 1,6 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{28\,500}{RT}\right) \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

$$k_p = 3,6 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{17\,300}{RT}\right) \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

С помощью этих трех кинетических постоянных мы вычислили из уравнения (8) теоретический ход возникновения поперечных связей в зависимости от времени реакции при

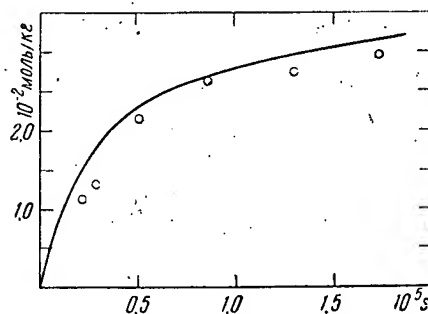


Рис. 1. Образование поперечных связей в зависимости от времени при концентрации перекиси бензоила 0,116 моля/кг и температуре 80,1°.

Кривая изображает вычисленный ход, точки — экспериментальные значения.

температуре 80,1° (рис. 1). Верность описанных соображений мы проверили сравнением нескольких рассчитанных процессов с экспериментально определенными значениями, но для иллюстрации мы здесь привели только одно такое сравнение. Экспериментальные данные о числе поперечных связей мы вычислили по растворимости структурированного полимера [7] в предположении о случайном распределении макромолекул полиэтилена [8].

Литература

1. R. Rado, M. Lazar, Internationales Symposium über Makromoleküle. Wiesbaden 1959, Kurzmitteilungen IV C 10.
2. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., 215, 187, 1952.
3. A. Charlesby, Radiation Research, 2, 96, 1955.
4. A. Chapiro, J. chim. phys., 52, 246, 1955.
5. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides. New York—London, Interscience Publishers, 86, 1954.

6. R. Rado, Zosietenie polyetylenu peroxydmi., Dizertacná praca.
7. A. Charlesby, *Atomics*, 5, 12, 27, 1954.
8. R. A. V. Raff, J. B. Allison, *Polyethylene*, New York — London, Interscience Publishers, 220, 1956.

Summary

Crosslinked polyethylene owing to changes in structure is a product with technically important properties. The crosslinking may be brought about with the aid of various free radical sources, such as ultraviolet light, ionizing irradiation of high intensities and organic peroxides. The kinetics and mechanism of the crosslinking process depend predominately upon the source employed at the crosslinking of polyethylene, and in the case of peroxides also upon the chemical mechanism of the peroxide decomposition as well as upon the reaction of primary radicals with the polyethylene macromolecules.

When radiation is employed, the excited molecules after energy absorption dissociate, hydrogen is evolved and radicals from the polymer form cross links. The hydrogen atom eliminated is quite mobile and easily removes another atom from the polymer. Hence during a single primary act two polymer radicals or one cross link and one hydrogen molecule are formed. The number of cross links as well as the amount of hydrogen produced are then simply proportional to the absorbed radiation dose.

Cross linking of polyethylene by the peroxide method is a more complicated process, the polymer radicals not forming directly, but by transfer to the polyethylene macromolecules of radicals produced by peroxide decomposition. In the termination reaction, in addition to crosslinkages, products of the reaction between primary and polymer radicals may form. When the peroxide decomposes by a chain mechanism the dependence of the crosslinks upon the initial peroxide concentration becomes more involved. In the induced decomposition the free radical sources are inefficiently consumed and owing to the difference in reaction orders of the simultaneous ineffective induced and effective self decomposition of the peroxide the ratio between the two reactions varies in the course of the process.

From a kinetic analysis of the experimental results quantitative relations have been established between the formation of cross links in polyethylene and the free radicals produced from the various sources. Both the simplest cases of direct production of radicals capable of cross linkage as well as the cases when the formation of the primary radicals is determined by the initiation process and rate of radical transfer, and the nature of the termi-

nation reactions are of major importance have been considered. Finally a still more complicated case when cross linking of polyethylene takes place during chain decomposition of the peroxide has been treated. With the aid of the derived equations and the experimentally determined rate constants the contents of the cross links have been calculated and the results have been compared with experimental values.

Resumé

La réticulation du polyéthylène représente par suite du changement de la structure, un produit ayant quelques qualités d'une importance technique particulière. Par la réticulation, il est possible de réaliser par sources différentes qui produisent des radicaux libres, comme les rayons ultra-violet, la radiation ionisante de haute intensité et les peroxydes organiques. La cinétique et le mécanisme du processus de réticulation dépendent avant tout, de la source employée pour la réticulation du polyéthylène, et, dans le cas des peroxyde également du chimisme de la décomposition du peroxyde et de la réaction des radicaux primaires avec les macromolécules du polyéthylène.

En utilisant la radiation, après l'absorption de l'énergie, les molécules excitées se dissocient et il se forme de l'hydrogène et les radicaux migrants du polymère produisent des liaisons transversales. L'atome de l'hydrogène formé est suffisamment mobile et il préleve facilement un autre atome d'hydrogène du polymère. Ainsi, par un seul acte primaire, il se produit deux radicaux de polymère, ont une liaison transversale et une molécule d'hydrogène. Le nombre des liaisons transversales formées, ainsi que la quantité de l'hydrogène formée sont par la suite, simplement proportionnels à la dose de la radiation absorbée.

Par les travaux réalisés pour dériver la cinétique et le mécanisme de la formation des liaisons transversales du polyéthylène à l'aide de peroxydes, la situation se montre plus compliquée. Dans ce cas, il ne se forme directement des radicaux de polymère, mais par transmission — les radicaux formés premièrement par la décomposition des peroxydes — sur des macromolécules du polyéthylène. Lors de la réaction de terminaison, il peut se former, d'après les circonstances, à part les liaisons transversales, des produits de combinaison de radicaux primaires avec ceux des polymères. Quand la décomposition du peroxyde se passe par le mécanisme de la chaîne, l'expression de la dépendance des

liaisons transversales produites depuis la concentration initiale du peroxyde, est encore plus compliquée. La décomposition induite epuise inefficacement la source des radicaux libres de même que pendant la durée de la réaction, elle change continuellement le rapport efficace spontané et la décomposition induite inefficace du peroxyde par suite de l'ordre inégale des deux réactions simultanées.

Sur la base de l'analyse cinétique des résultats expérimentaux, on dérive dans ce travail, les relations qui expriment en quantité la formation des liaisons transversales lors de la réticulation du polyéthylène, en dépendance de la nature de la source produisant les radicaux libres. Ils sont considérés comme étant les cas les plus simples de la formation directe des radicaux déjà capables de produire des liaisons transversales, également dans les cas, où l'amorçage du processus détermine la formation des radicaux primaires et a un rôle important la vitesse de leur transmission et la nature de la réaction de terminaison. Enfin, on traite un cas plus compliqué quand la réticulation du polyéthylène se passe dans la chaîne de décomposition du peroxyde. A l'aide des rapports dérivés et des constantes de vitesse fixées expérimentalement, on a calculé le contenu théorique des liaisons transversales, qui se compare avec les données fixées expérimentalement.

25X1

Page Denied

Next 3 Page(s) In Document Denied

**О ПРЕВРАЩЕНИЯХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ
И ИХ СМЕСЕЙ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ**

И. М. Младенов, И. А. Титорский, Б. А. Догадкин
(СССР)

В настоящей работе изучены радиационно-химические превращения карбоксильных бутадиен-стирольных каучуков (КБСК) с различным содержанием стирола и метакриловой кислоты под действием γ -излучения. Облучение проводили на источнике Co^{60} мощностью $2 \cdot 10^4$ кюри.

Образцы КБСК подпрессовывали в холодном прессе для получения пленок толщиной 0,5 мм. Пленки подвергали облучению дозами от 0,1 до 50 Mr в запаянных ампулах в атмосфере аргона, содержащего 0,05% кислорода.

Как видно из рис. 1, эффективность декарбоксилирования является высокой при малых дозах и постепенно уменьшается при увеличении дозы. В начале процесса при интенсивном декарбоксилировании число межмолекулярных связей все еще незначительно. Отсутствие линейной зависимости между числом исчезающих карбоксильных групп и количеством образующегося геля (рис. 2) свидетельствует о сложном механизме структурирования и о протекании процессов деструкции. Последние достаточно отчетливо выражены и при малых дозах облучения, на что указывает факт резкого падения характеристической вязкости золь-фракции при малых дозах облучения.

Образование поперечных связей и появление нерастворимого геля наблюдается при дозах выше 2,5 Mr. Повышение количества метакриловой кислоты в полимере приводит к более интенсивному образованию поперечных связей (рис. 3).

При малых дозах разность между плотностью сетки БСК и КБСК выражена более значительно, а при дозах выше 30 Mr эта разность практически отсутствует. Относительное уменьшение числа поперечных связей по местам карбоксильных групп

на последних стадиях структурирования объясняется, по-видимому, пространственными затруднениями, возникающими в связи с уменьшением подвижности цепей после полного гелеобразования. Каучуки обладают значительно меньшим максимумом набухания в полярном растворителе — метилэтилк-

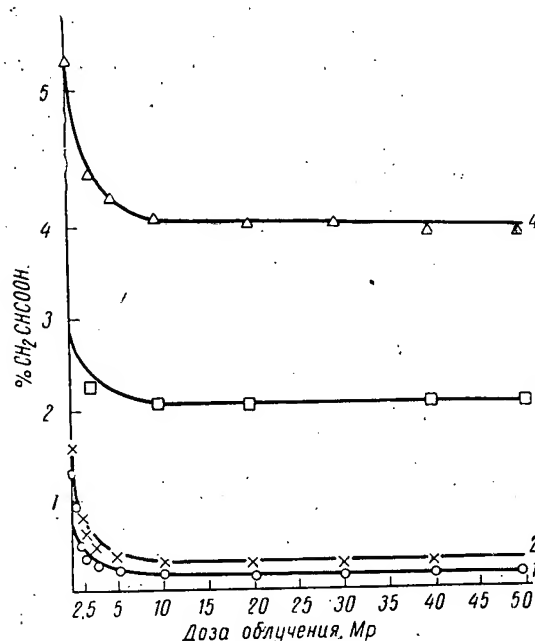


Рис. 1. Изменение числа карбоксильных групп в зависимости от дозы облучения.

Содержание метакриловой кислоты в исходных каучуках: 1—34; 2—2,88; 3—1,60; 4—1,30%.

тоне, чем в бензоле, однако порядок расположения кривых, соответствующих разному содержанию метакриловой кислоты, сохраняется.

Полученные результаты указывают на участие карбоксильных групп в процессе структурирования. Радиационно-химический выход числа поперечных связей при малых дозах облучения линейно возрастает в зависимости от содержания метакриловой кислоты в исходном полимере (рис. 4). С увеличением дозы наклон прямых уменьшается, что связано, по-видимому, с уменьшением структурирования по месту карбоксильных групп вследствие уменьшения вероятностного фактора после образования трехмерной сетки.

Структурирование с участием карбоксильных групп представляется нам идущим по следующей схеме: в результате акта декарбоксилирования образуется полимерный радикал и атом водорода:

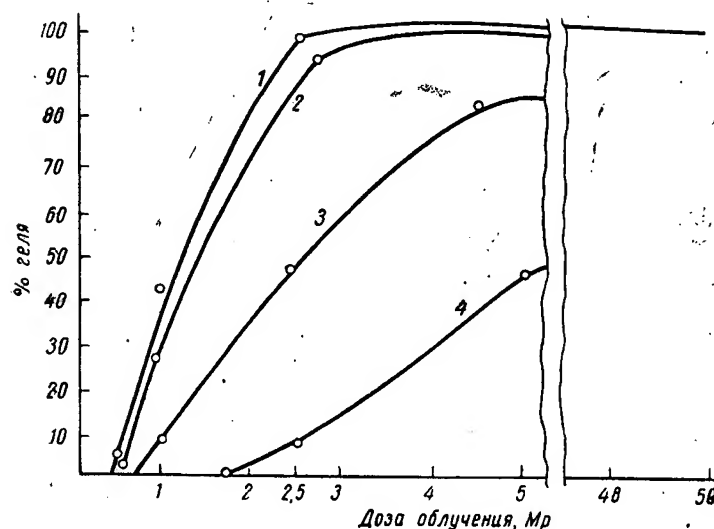
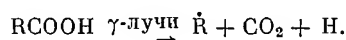
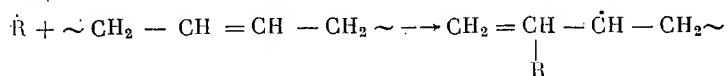


Рис. 2. Изменение количества геля в зависимости от дозы облучения.

1 — КБСК с 50% стирола и 5,34% метакриловой кислоты; 2 — КБСК с 50% стирола и 2,88% метакриловой кислоты; 3 — СКС-50; 4 — КБСК с 30% стирола и 1,60% метакриловой кислоты.

Образующийся полимерный радикал взаимодействует с двойной связью молекулы каучука или рекомбинирует с себе подобным, что приводит к эффекту образования поперечных связей:



Атомы водорода рекомбинируют между собой с выделением газообразного водорода, а также принимают участие в других реакциях, например, отрывают атом H от молекулы полимера с образованием молекулы H₂ [2].

В приведенной схеме не рассматриваются те реакции, которые происходят при структурировании бутадиен-стирольных полимеров, не содержащих карбоксильных групп.

В настоящей работе изучали также радиационно-химические превращения смесей КБСК с ϵ -капролактамом под действием γ -излучения. КБСК, имеющие состав, указанный выше, экстра-

гировали 20 час. холодным ацетоном в атмосфере азота. Смесей каучуков с 5—50% ϵ -капролактама, готовили на микровальцах и подпрессовывали на холодном прессе для получения пленок толщиной 0,15—0,30 мм. Облучение производили в условиях, аналогичных описанным выше.

С повышением количества введенного в смесь ϵ -капролактама количество связанного ϵ -капролактама увеличивается для всех исследованных каучуков. Между количеством связанного ϵ -капролактама и содержанием метакриловой кислоты в полимере наблюдается линейная зависимость. (рис. 5, а, б).

Количество связанного ϵ -капролактама, рассчитанное по содержанию азота, в зависимости от дозы облучения изменяется по кривой с максимумом (рис. 6). Нисходящая ветвь указанной кривой связана, по-видимому, с протеканием при больших дозах облучения деструкции связанного ϵ -капролактама, идущей с выделением азота [2] по схеме:

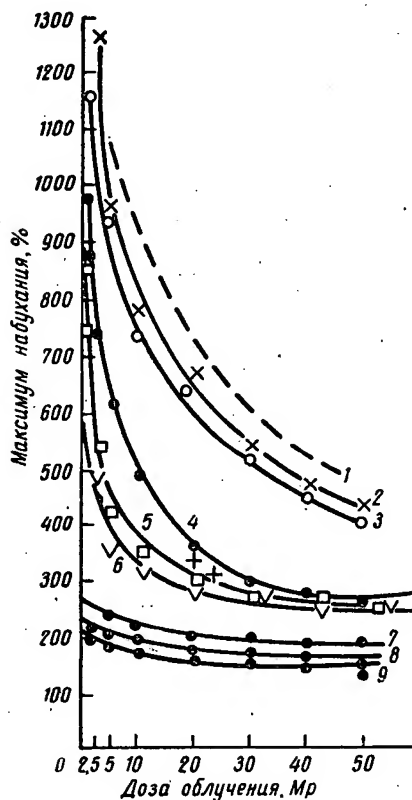
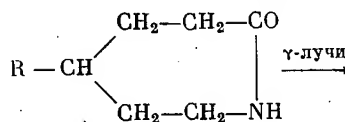
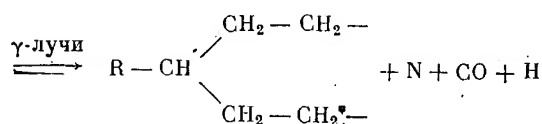


Рис. 3. Изменение максимума набухания каучуков в зависимости от дозы облучения.

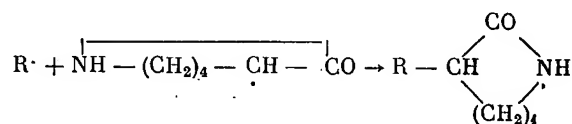
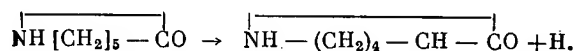
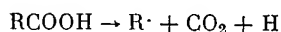
1 — СКС-30 [1]; 2 — КБСК с 30% стирола и 1,30% метакриловой кислоты; 3 — КБСК с 30% стирола и 1,60% метакриловой кислоты. 4, 7 — СКС-50; 5, 8 — КБСК с 50% стирола и 2,88% метакриловой кислоты. 1—6 — набухание в бензоле; 7—9 — в метилэтилкетоне.





Образующиеся радикалы могут взаимно насыщать свободные валентности с образованием замещенных циклопентановых колец или участвовать в реакциях образования поперечных связей. Вследствие этого интенсивность образования поперечных связей в присутствии ϵ -капролактама, как видно из данных по набуханию в бензоле и метилэтилкетоне, значительно возрастает. В спектрах поглощения имеются интенсивные полосы при 1680 см^{-1} (связь $\text{C} - \text{N}$) и при 1650 см^{-1} (связь $\text{N} - \text{H}$) (рис. 7)¹.

Таким образом, в продуктах облучения сохраняется амидная связь $\text{NH} - \text{CO}$, характерная и для исходного ϵ -капролактама. Поэтому мы склонны считать, что присоединение ϵ -капролактама к каучуку происходит в результате рекомбинации полимерного радикала с радикалом, образующимся при отрыве атома H от молекулы ϵ -капролактама:



¹ Спектры поглощения снимал Павлов, за что авторы приносят благодарность.

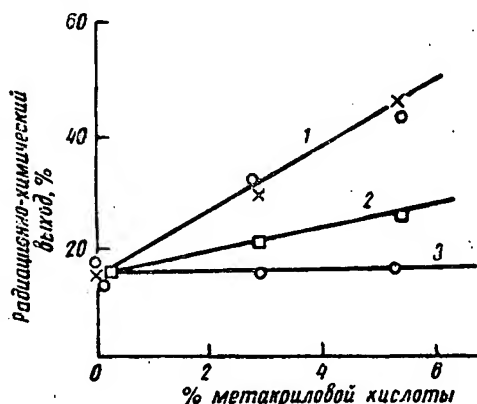


Рис. 4. Зависимость между радиационно-химическим выходом и содержанием карбоксильных групп в исходном каучуке.

Доза облучения: 1 — 2,5, 2 — 10, 3 — 50 Mr.

В этих реакциях, вероятно, участвуют и радикалы, образующиеся при отрыве атома Н из других участков полимерной цепи, а не только радикалы, образующиеся при декарбоксилировании. Доказательством этому служит тот факт, что линейная зависимость количества связанного ϵ -капролактама от содержа-

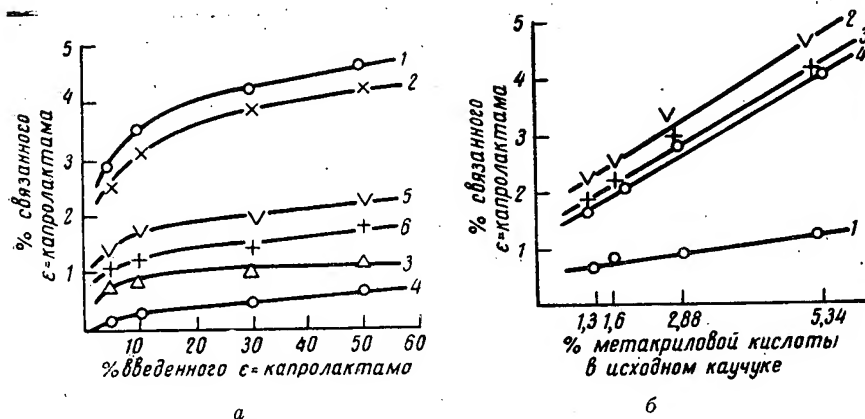


Рис. 5. Зависимость количества присоединенного ϵ -капролактама:
 а: от его количества, введенного в смесь. Доза облучения: 1,5 — 2,5; 2,6 — 50; 3,4 — 1 Мр; 1—3 — КВСК с 5,34% метакриловой кислоты; 4—6 — КВСК с 1,30% метакриловой кислоты
 б: от содержания метакриловой кислоты в исходном полимере. Доза облучения 1 — 1; 2 — 2,5; 3 — 20; 4 — 50 Мр

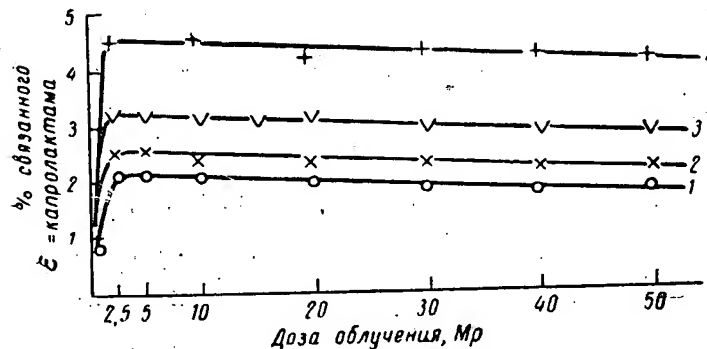


Рис. 6. Зависимость количества присоединенного ϵ -капролактама от дозы облучения.
 [Содержание] ϵ -капролактама в смеси — 50%; содержание метакриловой кислоты в полимере: 1 — 1,30; 2 — 1,60; 3 — 2,88; 4 — 5,34%.

тия метакриловой кислоты в исходном полимере не проходит через начало координат (рис. 5, б).

Схема присоединения ϵ -капролактама через стадию образования аминокaproновой кислоты менее вероятна, так как в реакционной системе отсутствует вода, необходимая для раскрытия кольца ϵ -капролактама.

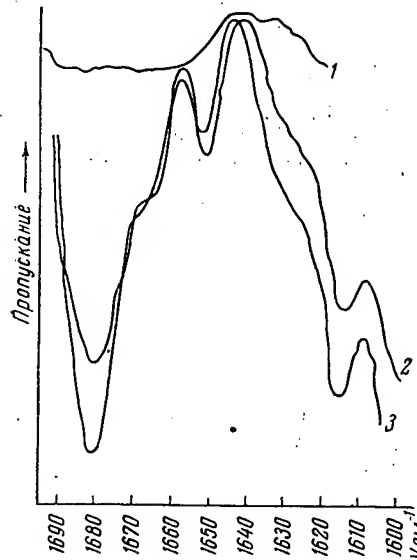


Рис. 7. Спектры поглощения продуктов радиолитиза смесей КВСК₂ с ϵ -капролактамом (доза облучения 30 Мр, содержание метакриловой кислоты в полимере 5,34%)

1 — чистый каучук; 2 — продукт с 4,08% присоединенного ϵ -капролактама; 3 — продукт с 4,35% присоединенного ϵ -капролактама.

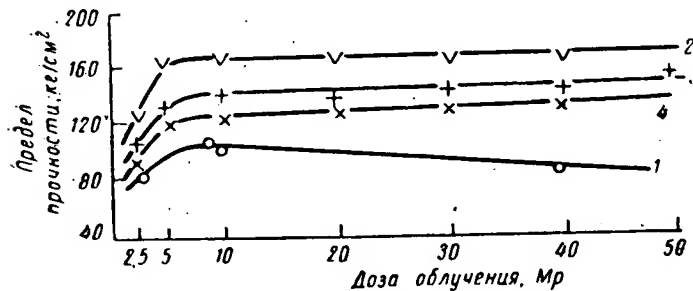


Рис. 8. Зависимость предела прочности при разрыве продуктов радиолитиза от дозы облучения.

Содержание метакриловой кислоты в полимере — 5,34%; содержание ϵ -капролактама в смеси: 1 — 0; 2 — 50; 3 — 33; 4 — 10%.

На рис. 8 приведены результаты, полученные при определении предела прочности при разрыве смесей каучуков с ϵ -капролактамом. С увеличением количества связанного ϵ -капролактама предел прочности при разрыве увеличивается и достигает 160—200 кг/см². При этом, в отличие от чистых каучуков, прочность смесей с капролактамом не проходит через максимум в зависимости от дозы облучения.

Литература

1. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, В. Л. Карпов, Н. Клаузен, Коллоидн. ж., 20, 260, 1958.
2. В. Л. Карпов, Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 1958, вып. 1, 22.

Summary

Carboxylated butadienestyrene rubbers containing at 30% styrene content 1.30 and 1.60% methacrylic acid and 50% styrene, 2.88 and 5.34% methacrylic acid were exposed to 0.1 to 50 mr. doses (Co^{60} source). This resulted in a fall in the carboxyl group content, particularly in the case of small doses. The radiochemical yield of cross-linked polymers at low doses is a linear function of the amount of carboxyl groups in the initial polymer.

The number of cross-links formed by the carboxyl groups at doses up to 20 mr. calculated from maximum swelling data has been found to agree satisfactorily with the amount calculated from the consumption of the carboxyl groups.

Irradiation of the carboxylated rubber in a mixture with ϵ -caprolactam gives rise to addition of the latter to the rubber to form insoluble compounds.

The amount of caprolactam combining with the rubber increases with increase in the methacrylic acid content of the initial mixture.

The amount of bound caprolactam increases linearly with increase in ϵ -caprolactam content in the original mixtures from 5 to 50%. There is also an increase in the degree of cross-linking.

Increase in the bound ϵ -caprolactam content leads to an increase in the tensile strength of the polymer.

Résumé

Les caoutchoucs à partir de butadiène-styrolène contenant des groupes carboxyliques avec la teneur en acide méthacrylique 1,30 et 1,60 % par 30 % de styrolène, ou 2,88 et 5,34 % du premier par 50 % du second, étaient irradiés par les doses de 0,1 à 50 mR (source d'irradiation Co^{60}). Ici on observe la diminution de la teneur des groupes carboxyliques, qui est particulièrement sensible dans le cas des petites dose d'irradiation.

Le rendement radio-chimique des polymères transversalement réticulés pour les faibles doses d'irradiation a une dépendance linéaire de la teneur en groupes carboxyliques du polymère de départ.

Dans le cas de l'irradiation par doses allant à 20 mR on observe une correspondance satisfaisante entre d'une part le nombre des liaisons transversales qui se forment aux dépens des groupes carboxyliques, calculées à partir des données pour le maximum de gonflement, et d'autre part le nombre de celles calculées selon le débit des groupes carboxyliques.

L'irradiation des mélanges des caoutchoucs avec ϵ -caprolactame aboutit à son addition au caoutchouc en formant des produits insolubles.

L'augmentation de la teneur en acide méthacrylique du caoutchouc initial cause l'accroissement du nombre de caprolactame, additionné au caoutchouc.

Pour l'augmentation de la teneur en ϵ -caprolactame des mélanges initiaux de 5 à 50 % la quantité du caprolactame lié augmente en dépendance linéaire, le degré de réticulation transversale accroît également.

L'augmentation de la quantité d' ϵ -caprolactame lié est suivie par l'élévation de limite de résistance.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

*З. А. Роговин, В. А. Деревицкая, Сунь Тун,
Чжан Вей-ган, Л. С. Гальбрайт*

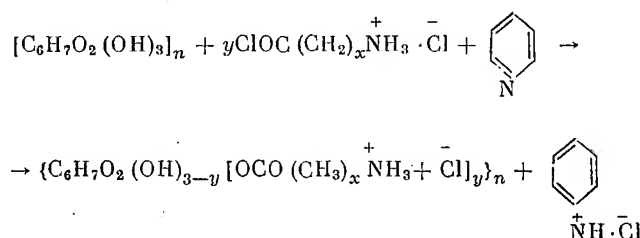
(СССР)

С целью модификации свойств целлюлозы нами были получены некоторые новые производные целлюлозы и карбоксилсодержащих полисахаридов (карбоксиметилцеллюлозы и альгиновой кислоты), а именно — эфиры целлюлозы с аминокислотами, эфиры целлюлозы с хлоралкановыми кислотами, гидразиды альгиновой кислоты, амиды альгиновой кислоты и N-замещенные амиды альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы, привитые сополимеры карбоксиметилцеллюлозы и полиамидов.

Синтез эфиров целлюлозы с аминокислотами. Синтез эфиров целлюлозы с аминокислотами позволяет ввести в макромолекулу целлюлозы аминогруппу и путем последующей конденсации с аминокислотами или полиамидами получить привитые сополимеры целлюлозы и полиамидов. Такие сополимеры по своим физико-механическим свойствам будут, очевидно, значительно отличаться от целлюлозы и могут представлять технический интерес. Кроме того, они интересны как аналоги биологически активных разветвленных сополимеров полисахаридов с белками (мукополисахаридов). Наличие аминогруппы в макромолекуле целлюлозы позволяет расширить ассортимент красителей для целлюлозных волокон, а также получать химически окрашенные волокна.

Эфиры целлюлозы с аминокислотами синтезировали [4] путем взаимодействия хлоргидратов хлорангидридов аминокислот с целлюлозой. В качестве исходных продуктов использовали инклюдированную хлопковую целлюлозу и вискозный шелк, в качестве аминокислот — β -аланин, ϵ -аминокапроновую и ξ -аминоэнантовую кислоты. Хлоргидраты хлорангидридов аминокислот получали обработкой аминокислоты пятихлористым фосфором в среде хлористого ацетила.

Реакцию этерификации целлюлозы проводили в среде сухого диметилформамида, в котором растворяли хлоргидраты хлорангидридов аминокислот, с добавкой пиридина для связывания хлористого водорода, выделяющегося при реакции.



Полученный хлоргидрат эфира целлюлозы с аминокислотой омыляли водным раствором поташа.

Характеристика эфиров целлюлозы с различными аминокислотами приведена в таблице.

Состав эфиров целлюлозы с-аминокислотами
Температура 100°; продолжительность реакции 6 час.

Исходный материал	Хлоргидрат хлорангидрида аминокислоты	Общее содержание азота в эфире целлюлозы, %	Содержание аминного азота в эфире целлюлозы, %	γ эфира целлюлозы
Инкапсулированная целлюлоза (хлопковый пух)	$Cl^- \cdot H_3N^+(CH_2)_2COCl$	0,3		3,5
	$Cl^- \cdot H_3N^+(CH_2)_5COCl$	2,4	1,9	35
	$Cl^- \cdot H_3N^+(CH_2)_6COCl$	3,5	3,2	60

Как видно из таблицы, максимальная степень замещения γ образующихся эфиров целлюлозы с аминокислотами составляет 60—62, причем наблюдается возрастание значения γ с увеличением числа метиленовых групп в аминокислоте, т. е. с переходом от β к ξ-аминокислотам.

Следует отметить, что наряду с реакцией этерификации целлюлозы протекает реакция конденсации аминокислот, благодаря чему содержание аминного азота в эфирах целлюлозы всегда несколько ниже общего содержания азота. Некоторые эфирные группы целлюлозы представляют собой, по-видимому, остаток димера аминокислоты.

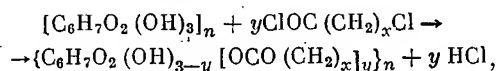
Образование гомополиамида наблюдалось только в случае β-аланина; при этом удалось выделить полиамиды со средней степенью полимеризации 14—15. Попытка получить указанным

способом эфир целлюлозы с α -аланином привела к неудаче, так как в результате реакции образуются только пептиды. Нам удалось получить только эфиры целлюлозы с N-карбобензоксиглицином и N-фталилглицином [2].

Хлопчатобумажная ткань, поверхностно этерифицированная аминокислотами ($\gamma \approx 10$), интенсивно окрашивается кислотными красителями.

Эфиры целлюлозы с хлоралкановыми кислотами. Введение хлора в макромолекулу целлюлозы интересно как с точки зрения снижения горючести целлюлозных материалов, так и с точки зрения повышения их гидрофобности. Одним из методов введения хлора в целлюлозу является получение ее эфиров с ω -хлоралкановыми кислотами, которые являются промежуточным продуктом при синтезе ω -аминокислот методом теломеризации [3].

В качестве исходного продукта при синтезе эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами использовали хлопковую целлюлозу, в качестве хлоралкановых кислот — δ -хлорвалерьяновую и ξ -хлорэнантовую кислоты. Эфиры целлюлозы получали [4] действием на целлюлозу хлорангидрида хлоралкановой кислоты по схеме:



где $x = 4$ или 6 .

Реакцию проводили в присутствии основания (пиридин, хинолин, диметиланилин) в среде разбавителя (диоксан) при $40-100^\circ$. На скорость реакции сильно влияет температура и характер применяемого основания. С более высокой скоростью ацилирование протекает в присутствии пиридина.

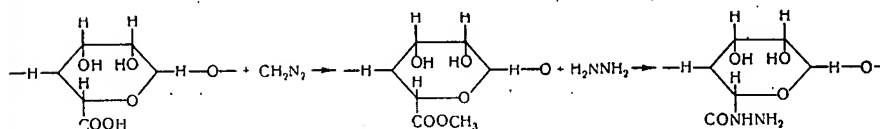
Эфиры целлюлозы со значением $\gamma \approx 200$ сохраняют волокнистую структуру, эфиры целлюлозы с $\gamma \approx 280-290$ представляют собою каучукоподобные материалы. Не высушенные препараты эфиров целлюлозы с δ -хлорвалерьяновой кислотой с высокой степенью замещения растворяются в ацетоне и бензоле. После переосаждения из раствора и последующей сушки эти эфиры теряют растворимость в этих растворителях. Хлопчатобумажная ткань после поверхностного ацилирования δ -хлорвалерьяновой кислотой ($\gamma \approx 4-5$) не смачивается водой.

Нами синтезированы также смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и δ -хлорвалерьяновой или ξ -хлорэнантовой кислотами с целью получения химически пластифицированных ацетатов целлюлозы. Этерификацию целлюлозы (предварительно

активированной уксусной кислотой) проводили смесью уксусного ангидрида (300% от веса целлюлозы) и хлоралкановой кислоты (200—600% от веса целлюлозы) в присутствии H_2SO_4 (10% от веса целлюлозы) в качестве катализатора при 30—38°. Смешанный эфир целлюлозы с суммарной степенью замещения $\gamma \approx 300$ и с γ по остатку хлоралкановой кислоты 15—20 полностью растворим в ацетоне.

Получение гидразидов карбоксилсодержащих полисахаридов. Помимо многообразных производных целлюлозы, которые можно получить на основе реакций, свойственных гидроксильным группам, интересные и технически ценные производные можно получить исходя из окисленной целлюлозы, используя реакции карбоксильной группы. В качестве моделей для разработки методов синтеза различных производных карбоксилсодержащих полисахаридов использовали альгиновую кислоту и карбоксиметилцеллюлозу.

Одним из интересных производных полиуроновых кислот являются гидразиды, которые могут быть использованы для получения химически окрашенного волокна и, возможно, в качестве ионообменных материалов. Гидразиды альгиновой кислоты получали по следующей схеме:



Метилловый эфир альгиновой кислоты получали [5] метилированием альгиновой кислоты диазометаном в среде эфира. Гидразид получали [6] нагреванием метилового эфира альгиновой кислоты с гидразингидратом при 20—100° в течение 0,5—24 час. Получены гидразиды альгиновой кислоты с максимальным содержанием гидразидных групп на элементарное звено 0,389. Изменение условий реакции не приводит к повышению содержания азота в полученных препаратах.

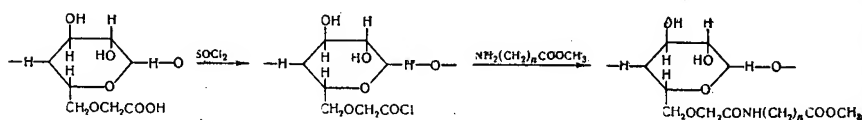
Синтез амидов альгиновой кислоты и N-замещенных амидов карбоксиметилцеллюлозы. Амиды полиуроновых кислот сами по себе не представляют большого интереса, но являются исходным продуктом для дальнейших химических превращений, например, получения аминов и нитрилов.

Амиды альгиновой кислоты получали обработкой метилальгината жидким аммиаком [7] в автоклаве при 50° в течение 24 час.

Полученные амиды содержали 0,7—0,87 амидных групп в элементарном звене макромолекулы. Попытка получить аминокислотные производные путем гидрирования амида альгиновой кислоты при помощи алюмогидрида лития показала, что эта реакция протекает лишь в незначительной степени. Удалось получить аминокислотные производные, содержащие лишь 0,1 аминокислотные группы на элементарное звено альгиновой кислоты. Возможно, что это можно объяснить трудностью диффузии молекулы LiAlH_4 в препарат целлюлозы, которая даже не набухает в реакционной среде (эфир или тетрагидрофуран).

Мы пытались получить нитрилы альгиновой кислоты путем дегидратации ее амида в гетерогенной среде при действии п-толуолсульфохлорида [8] в пиридине при 70—100°. Однако эта реакция, исследованная для амидов простейших кислот, не протекает с амидом альгиновой кислоты. Как показал анализ ИК-спектров поглощения продуктов дегидратации амида альгиновой кислоты, снятых в институте физики и математики АН БССР Ермоленко и Гусевым, нитрилы при этом не образуются. Возможно, что эта реакция так же затрудняется гетерогенностью системы.

Нами были синтезированы также N-замещенные амиды альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы [9] взаимодействием хлорангидридов указанных полисахаридов с эфирами аминокислот— глицина, ϵ -аминокапроновой и ξ -аминоэнантовой по схеме:

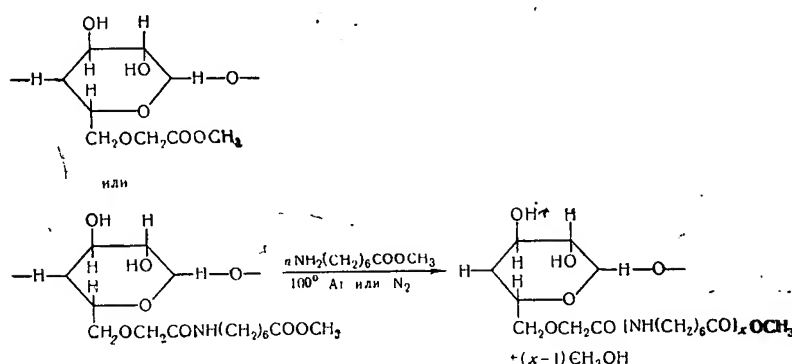


Получены амиды с различной степенью замещения, содержащие 0,7—0,9 остатка аминокислоты на элементарное звено полисахарида.

Разработка метода синтеза амидов карбоксилсодержащих полисахаридов и аминокислот рассматривалась нами как первый этап работы по синтезу привитых сополимеров полисахаридов и полиамидов.

Синтез привитых сополимеров. Привитые сополимеры карбоксиметилцеллюлозы и поли- ξ -энантамида были получены [10] совместной поликонденсацией метилового эфира ξ -аминоэнантовой кислоты и метилового эфира карбоксиметилцеллюлозы или амида карбоксиметилцеллюлозы и ме-

тилового эфира ξ -аминоэнантовой кислоты. Реакция протекала по схеме:



Известно, что эфиры аминокислот значительно легче вступают в реакцию поликонденсации, чем свободные аминокислоты. В исследованных условиях аминокислоты не взаимодействуют со свободными карбоксильными группами карбоксиметилцеллюлозы и в результате реакции получали смесь привитого сополимера и гомополиамида. Смесь разделяли экстракцией гомополиамида 20%-ным раствором CaCl_2 в метиловом спирте или растворением привитого сополимера в 3%-ном растворе щелочи или медноаммиачном растворе с последующим осаждением разбавленной соляной кислотой. Получены привитые сополимеры карбоксиметилцеллюлозы и полиэнантиамида разной степени замещения и с разной степенью полимеризации полиамида в боковых цепях.

С увеличением содержания полиамида в привитых сополимерах, т. е., с увеличением боковых цепей при высокой степени замещения ($>0,7$) сополимер постепенно теряет растворимость в растворителях исходного полимера и начинает растворяться в растворителях для полиамидов, вследствие чего не удастся отделить привитый сополимер от гомополиамида. При низкой степени замещения исходной карбоксиметилцеллюлозы удалось получить сополимер со степенью полимеризации боковых полиамидных цепей, равной 6, растворимый в растворителях для исходного полимера. Свойства полученных привитых сополимеров нами исследуются.

Литература

1. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, № 5, 1960.
2. Линь Янь, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 157, 1959.
3. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Химич. наука и пром., 2, 2, 1957.

4. Чжан Вей-ган, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 456, 1960.
5. Lucas, Stewart, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1070, 1940.
6. W. Kerb, Th. Hucke, R. Holländer, R. Schneider, Makromolek. Chem., 22, 31, 1957.
7. J. Solms, H. Deuel, J. Polymer Sci., 12, 559, 1954.
8. C. R. Stephens, E. J. Bianco, F. J. Pilgrim, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1701, 1955.
9. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1178, 1959.
10. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1625, 1959.

Summary

A method has been developed for the synthesis of esters of cellulose and ω -amino acids and a preliminary study has been made of their properties. Experiments have been made on their modification through the reactive amino groups.

The esters of ω -chlorovaleric and ω -chloroanthic acids as well as the mixed esters of acetic and chlorovaleric acids have been synthesized and the properties of this new type of cellulose esters have been investigated.

Various monocarboxylcellulose amides have been synthesized.

The hydrazones of the carboxylated polysaccharides have been prepared and a number of reactions have been carried out with the objective of further modifying the properties of these polysaccharides.

Cellulose-polyamide graft copolymers with the polyamide molecule in the side chain have been produced.

The synthesis was made of the graft copolymers of dicarboxy-cellulose and polyamides, each elementary unit of the main chain containing two side chains of low molecular polyamides.

Graft copolymers of cellulose and polyesters have also been synthesized.

Résumé

On a élaboré la méthode de synthèse des esters de cellulose ω -d'amino-acides et on a fait une étude préalable des propriétés de ces esters. Les essais concernant leur modification aux dépens d'un groupe aminé réactionnel ont été exécutés.

On a synthétisé les esters de cellulose- ω -acides chlorevalérique et chloroanantique ainsi que les esters mixtes de cellulose

des acides acétique et chlorevalérianique et on a fait l'étude des propriétés de ces nouveaux types d'esters de cellulose.

Une méthode d'estérification superficielle des matériaux celluloses par ω -acides chlorés a été élaborée.

Les divers amides de monocarboxylcellulose ont été synthétisés.

Les hydrazones de polysaccharides carboxylés ont été synthétisés et une série de transformations ultérieures a été effectuée dans le but de modifier supplémentaement les propriétés de ces polysaccharides.

On a synthétisé des copolymères greffés de dicarboxycellulose avec des polyamides contenant deux chaîons latéraux des polyamides de bas poids moléculaire dans chaque motif élémentaire de chaîne principale.

On a fait une synthèse des copolymères greffés de cellulose avec les polyesters.

**ИНИЦИИРОВАНИЕ ОКИСЛАМИ АЗОТА
НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ**

И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий
(СССР)

В последние годы важнейшим направлением в химии целлюлозы стало изыскание методов модификации ее свойств путем синтеза производных, содержащих негидроксильные функциональные группы и обладающих новыми технически ценными свойствами, отсутствующими у исходной целлюлозы [1].

Перспективным методом подобных синтезов, в особенности получения привитых сополимеров целлюлозы, является введение в макромолекулу целлюлозы радикальных групп, — промежуточных продуктов, способных реагировать с определенными низкомолекулярными соединениями, образуя при этом нужную модифицированную целлюлозу. Попытки введения макрорадикалов механохимическим путем и в условиях облучения оказались или малоэффективными или приводили к глубокой деструкции полимера.

Лучшим методом создания макрорадикалов оказалось действие окислителя на целлюлозу. Использование для этой цели озона позволило некоторым исследователям [2,3] вводить в макромолекулу целлюлозы и других полимеров перекисные группы, легко разлагающиеся с образованием перекисных радикалов, служащих активными центрами полимеризации при синтезе привитых сополимеров.

Однако использование озона дает сравнительно низкий выход реакционноспособных макрорадикалов, приводит к накоплению побочных продуктов кислотного и восстановительного характера и ведет к деструкции полимера, а главное, возможности этого метода для получения химически и физически однородного продукта ограничены. Известно, что действие озона направлено как на первичные, так и вторичные гидроксильные

группы макромолекулы целлюлозы и глюкозидные связи, преимущественно в менее плотно упакованных микрообластях. Поэтому интересно исследовать более избирательно действующие на целлюлозу окислители, реагирующие более гомогенно, воздействующие преимущественно на какое-либо определенное положение в элементарном звене макромолекулы и не приводящие к существенной деструкции полимера.

Важнейшими из таких в большей или меньшей мере избирательных окислителей являются окислы азота, наиболее реакционноспособные и дешевые окислители целлюлозы. Сам продукт окисления целлюлозы окислами азота представляет определенный практический интерес как модифицированная целлюлоза с рядом важных свойств (применяемая в технике и медицине), и может служить ценным промежуточным продуктом для введения в макромолекулу различных функциональных групп, например, аминогрупп [1].

Механизм действия окислов азота на целлюлозу изучен рядом исследователей [4—7].

Высказанная в наших работах [8, 10] гипотеза о механизме этой реакции включает образование в качестве промежуточных продуктов реакционноспособных макрорадикалов. Наша гипотеза о механизме окисления целлюлозы окислами азота предполагает образование на первой стадии реакции адсорбционного соединения N_2O_4 с целлюлозой, дающего затем неустойчивый целлюлозный эфир азотистой кислоты [9], превращающийся под действием окислов азота в макрорадикал $цел-CH_2O^{\cdot}$ (цел — остаток целлюлозы).

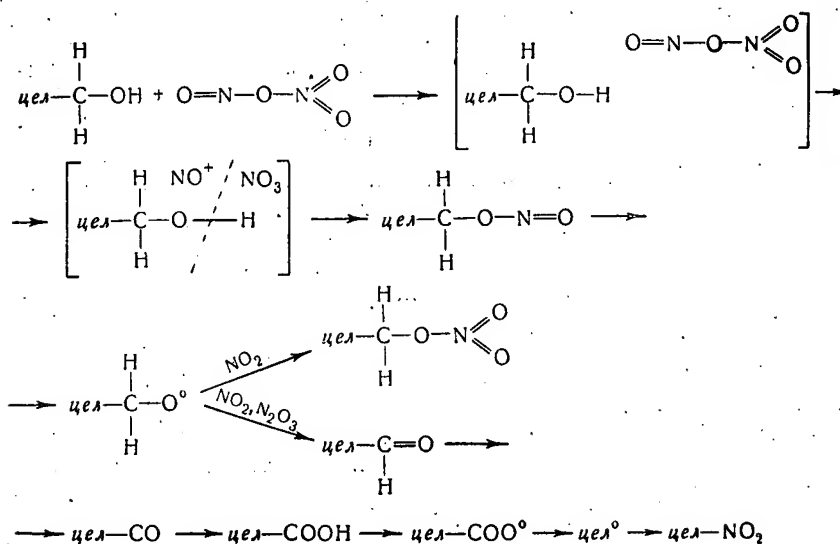
Последний реагирует с окислами азота, образуя альдегидные группы, окисляющиеся в свою очередь до карбоксильных. Этот процесс по аналогии с реакциями низкомолекулярных модельных альдегидов протекает по радикальному механизму, как и последующий процесс декарбоксилирования, являющийся, как мы установили [11, 12], сопряженной реакцией при окислении целлюлозы окислами азота.

Схему механизма данной реакции можно представить в следующем виде [8, 10] (см. сл. стр.).

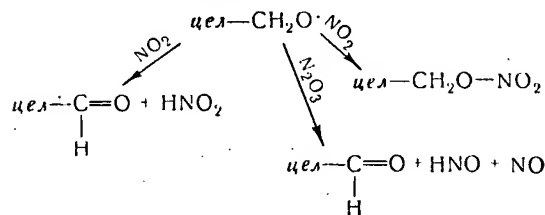
Кроме основной реакции, представленной на схеме, осуществляющейся с участием первичных гидроксильных групп целлюлозы, более или менее интенсивно протекают побочные реакции, приводящие к образованию неуроновых карбоксильных кето- и нитроэфирных групп, что установлено химическими методами и подтверждено данными инфракрасной спектроскопии [13, 12]. Каверзнева и Салова [6] тщательно исследовали окисление целлюлозы окислами азота и нашли, что их результаты соответствуют нашей гипотезе о механизме реак-

ции и не согласуются с механизмом, предложенным Кенионом [4].

В дополнение к приведенной схеме, Каверзнева и Салова на основании опытов с N_2O_3 показали, что стабилизация радикалов



цел- $\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ происходит не только под действием NO_2 , но и N_2O_3 , причем с большей скоростью. Тогда последние стадии схемы будут представлены следующим образом:



Таким образом, при окислении целлюлозы окислами азота в качестве промежуточных продуктов накапливаются реакционноспособные макрорадикалы. Интересно выяснить возможность использования этого эффекта для получения модифицированных целлюлоз.

Важное практическое значение имеет введение в макромолекулу целлюлозы связанного фосфора, что придает модифицированной целлюлозе огнестойкость и позволяет получать ионообменивающие продукты большой емкости. Существует

много способов придания целлюлозе огнестойкости введением в нее соединений фосфора, но устойчивый эффект дает лишь введение в элементарное звено макромолекулы химически связанного фосфора [14]. Мы действовали на целлюлозу, растворенную или набухшую в фосфорной кислоте, раствором окислов азота в том же растворителе [15].

Употребляли различные концентрации окислов азота и целлюлозы в реакционной смеси. Анализ продуктов, полученных при температурах $0-10^{\circ}$, показал, что содержание связанного фосфора увеличивается с продолжительностью реакции и через 100—200 мин. достигает значения 2—3%.

Не исключено, что в жестких условиях, при высоких температурах [14] течение реакции определяется накоплением макрорадикалов различного строения при термодеструкции. Введение макрорадикалов действием окислителя позволяет вести процесс в мягких условиях (температура $0-10^{\circ}$) без существенной деструкции макромолекул.

Как известно, огнестойкость уже обеспечивается введением одной фосфатной группы на каждые 6—12 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы [14]. Полученные нами продукты обладают удовлетворительной огнестойкостью.

Интересно, что содержание карбоксильных групп в этих продуктах является небольшим (около 1,5%) также как и связанного азота, определенного по методу Кьельдаля (менее 0,2—0,3%). Данные химического анализа подтверждаются также при исследовании продуктов методом инфракрасной спектроскопии по описанной методике [10]. На рис. 1 приведены спектры поглощения целлюлозы, промытой и высушенной после набухания в фосфорной кислоте в течение трех часов (кривая 1), после обработки 1,5 г целлюлозы раствором 1,5 г N_2O_4 в 200 мл 84%-ной фосфорной кислоты (кривая 2) и 1,5 г целлюлозы раствором 3 г N_2O_4 в 200 мл 84%-ной фосфорной кислоты (кривая 3).

Полоса поглощения карбоксильной связи $C=O$ в области $5,8\mu$ в спектрах продуктов сравнительно мало интенсивна, следовательно, содержание карбоксильных групп мало. Их количество, измеренное как описано ранее [16], соответствует данным химических анализов.

Общий характер спектра аналогичен характеру спектра, снятого О'Коннором и др. [18] для фосфата целлюлозы, полученного действием фосфорной кислоты и мочевины на целлюлозу при высокой температуре. Поэтому не исключено, что в обоих случаях образуются продукты близкого строения. Условия выполнения реакции существенно влияют на направление процесса. Так, по данным Махида и Инано [17], действие $NaNO_2$ на целлюлозу в фосфорной кислоте, сопровождающееся выде-

лением тепла и вспениванием, не приводит к связыванию фосфора и вызывает увеличение содержания карбоксильных групп.

Продолжительное действие фосфорной кислоты на целлюлозу в отсутствие окислов азота не приводит к связыванию фосфора и спектры продукта практически не отличаются от спектра исходной целлюлозы (рис. 1).

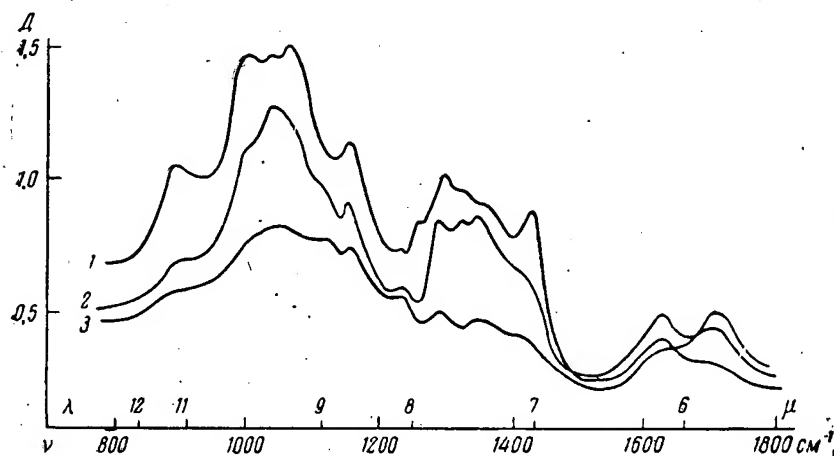


Рис. 1. Спектры поглощения хлопковой целлюлозы, обработанной 84%-ным раствором фосфорной кислоты в течение трех часов:

Кривая 1 — без добавления окислов азота; 2 — с 1%-ным раствором Na_2O_4 в фосфорной кислоте; 3 — с 2%-ным раствором Na_2O_4 в фосфорной кислоте.

Таким образом, окислы азота инициируют реакцию образования продукта, содержащего связанный фосфор. Эта реакция может представить практический интерес с точки зрения получения модифицированных целлюлоз, а ее исследование может дать дополнительные сведения об особенностях механизма взаимодействия целлюлозы с окислами азота.

Литература

1. З. А. Роговин, Успехи химии, 28, 850, 1959.
2. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, 122, 609, 1958.
4. P. A. Mc. Ges, W. F. Fowler, E. W. Tolyor, C. C. Unguch, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 355, 1947.
5. W. W. Pigman, B. L. Brawning, W. H. Mc Pherson, C. R. Calkins, R. L. Leaf. J. Amer. Chem. Soc., 71, 2200, 1949.

6. Е. Д. Каверзнева, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 344, 1959.
7. G. M. Nabaг, C. V. Padmanabhan, Proc. Indian Acad. Sci., 32, sect. A, 212, 1950.
8. И. Н. Ермоленко, М. М. Павлюченко, Ф. Н. Капущкий, Докл. АН БССР, 2, 461, 1958.
9. И. Н. Ермоленко, М. М. Павлюченко, Ж. общ. химии, 28, 722, 1958; Изв. АН СССР, 20, 546, 1956.
10. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Минск, 1959.
11. М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капущкий. Тезисы докл. IX конф. по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Москва, 1956.
12. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанко, Изв. АН БССР, 1, 35, 1958.
13. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанко, Н. Я. Ленишина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1495, 1958.
14. A. C. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, A. Z. Lippert, Text. Res. J., 26, 32, 1956.
15. И. Н. Ермоленко, А. А. Чуркина, Докл. АН БССР, 3, 11, 1959.
16. И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Высокомолек. соед. 1, 1462, 1959.
17. S. Machida, M. Inano, Bulletin of the Chemical Soc. of Japan, 28, 343, 1955.
18. R. T. O'Konner, E. F. Dupre, E. R. McColl, Text. Res. J., 28, 542, 1958.

Summary

Among some of the most promising methods of the chemical modification of cellulose are reactions initiated by the formation of cellulose macroradicals (synthesis of graft and block copolymers, modifications in the chain, etc.).

The best means of forming macroradicals was found to be oxidation of the cellulose.

In this respect of particular interest is the action of a selective oxidant, for instance nitrogen peroxide, giving rise to macroradicals uniformly distributed within the polymer, as follows from the reaction mechanism previously suggested by us and confirmed and elaborated by Kaverzneva and Salova. Since nitrogen peroxide acts mainly on the primary hydroxyl groups of cellulose, the resultant macroradicals, intermediate products of the oxidation, are localized at the sixth hydrocarbon atom.

These radicals may be used for the directed modification of cellulose, including graft polymerization.

To investigate the mechanism of this process we chose a simple case, esterification of cellulose by phosphoric acid.

It is well known that under ordinary conditions the action of aqueous phosphoric acid solutions on cellulose does not lead to esterification. However in the presence of small amounts of nitrogen peroxide in the reaction medium products are formed with high phosphorus contents (up to 13% in our experiments). The content of carboxyl groups and bound nitrogen in this polymer sharply falls in comparison with polymers obtained as a result of nitrogen peroxide action in the gaseous phase or in CCl_4 , in the absence of phosphoric acid and with the same concentration of oxidant.

The over-all carboxyl and phosphoric group content in this product approaches the carboxyl content of that obtained under the same conditions but in the absence of phosphoric acid.

In line with our suggested mechanism for the oxidation of cellulose by nitrogen peroxide the results bear evidence of the accumulation of reactive macroradicals in the cellulose, that under the experimental conditions are intermediates of the oxidation of cellulose and its esterification by phosphoric and nitric acids. Experiments have shown that on increasing the nitrogen peroxide concentration in the reaction mixture from 2 to 6% the amount of bound phosphorus decreases, whereas the nitrogen and carboxyl contents correspondingly increase.

The action of $\text{NO}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ mixtures on cellulose preliminarily oxidized by NO_2 in the gaseous phase does not lead to phosphorus binding, which once again emphasizes the decisive part played by the macroradicals formed by oxidation of cellulose.

The above mechanism is confirmed by experiments on the temperature dependence of the reaction rate. A study of the reaction kinetics with the aid of the ultra violet spectra also revealed the role of nitrite as an intermediate product both in reactions of phosphorus binding as well as carboxyl group accumulation. The phosphorus-containing product (subjected also to infra red spectroscopy) possessed satisfactory fire-proof and ion exchange properties.

Résumé

Les réactions initiées par la formation des macroradicaux de cellulose (l'obtention des copolymères greffés, des copolymères en bloc, la modification dans la chaîne etc) se rapportent aux méthodes les plus perspectives de modification chimique de la cellulose.

L'action de l'oxydant sur la cellulose a été trouvée la meilleure méthode de création des macroradicaux.

A cette occasion un intérêt particulier est représenté par des oxydants agissant sélectivement, notamment, dioxyde d'azote qui forme en agissant sur la cellulose les macroradicaux répartis d'une manière homogène dans le volume du polymère, comme il résulte du schéma du mécanisme de la réaction donnée que nous avons proposé auparavant et qui a été confirmé et détaillé par Caverznéva et Salova. Puisque le dioxyde d'azote agit principalement sur les groupes hydroxyles primaires de cellulose les macroradicaux naissant dans ce cas qui présentent des intermédiaires de l'oxydation, sont localisés chez le sixième atome carbonique.

Ces radicaux peuvent-être utilisés pour la modification orientée de cellulose y compris l'obtention des copolymères greffés.

Pour l'étude du mécanisme du processus donné nous avons choisi un cas plus simple — l'estérification de la cellulose par l'acide phosphorique.

On sait que l'action de la solution aqueuse d'acide phosphorique sur la cellulose dans les conditions ordinaires ne cause pas la réaction d'estérification. En même temps la présence en milieu réactionnel d'une faible quantité de dioxyde d'azote aboutit à la formation du produit à haute teneur en phosphore (dans nos expériences à 13%). Le contenu des groupes carboxyliques et de l'azote lié dans ce polymère chute brusquement par rapport au polymère obtenu par l'action du dioxyde d'azote en phase gazeuse ou dissolu dans CCl_4 à la même concentration de l'oxydant en présence d'acide phosphorique.

Le contenu total des équivalents des groupes carboxyliques et du phosphore dans un tel produit est proche du contenu des équivalents des carboxyles dans le produit obtenu par l'action du dioxyde d'azote sur la cellulose en l'absence d'acide phosphorique dans les mêmes conditions.

En conformité de notre schéma du mécanisme d'oxydation de cellulose par le dioxyde d'azote ces résultats témoignent de l'accumulation dans la cellulose des macroradicaux actifs qui sont dans les conditions d'expérience un intermédiaire de l'oxydation de cellulose comme de son estérification par les acides phosphorique et azotique.

Les expériences ont montré que l'accroissement de la concentration du dioxyde d'azote en milieu réactionnel de 2 à 6% cause la diminution du phosphore lié tandis que le contenu de l'azote et des carboxyles respectivement croît.

L'action du mélange H_3PO_4 — dioxyde d'azote sur la cellulose oxydée préalablement par NO_2 en phase gazeuse ne cause pas le liage du phosphore ce qui confirme encore une fois le rôle déterminant des macroradicaux qui se forment lors de l'action d'oxydant sur la cellulose.

Le mécanisme du processus ci-dessus exposé confirme nos études relativement à l'influence de la température sur la cinétique de la réaction.

L'étude de la cinétique de la réaction d'après les spectres U. V. confirme aussi le rôle du nitrite comme produit intermédiaire dans la réaction de liage du phosphore ainsi que d'accumulation des carboxyles. Le produit contenant le phosphore lié (il était étudié aussi par la méthode de spectroscopie J. R.) possédait une résistance à feu et les propriétés d'échange d'ions.

25X1

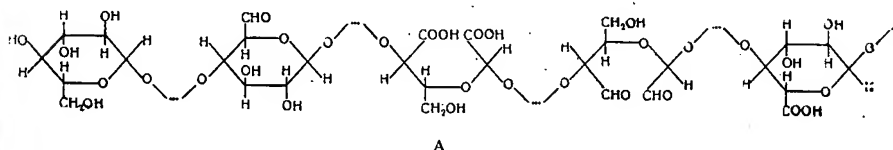
Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

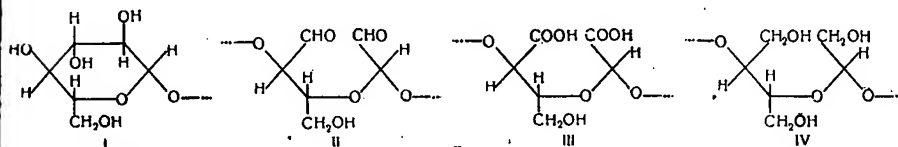
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЦЕПИ МОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. И. Иванов, Н. Я. Ленишина, В. С. Иванова
(СССР)

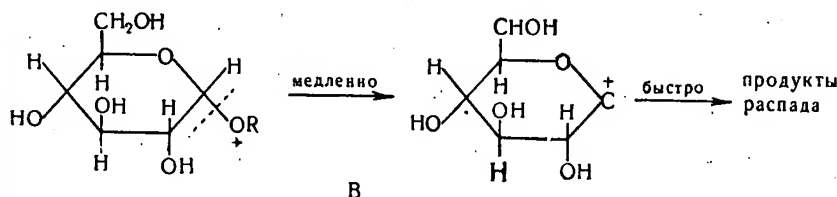
Строение молекулы целлюлозы изображается нами [1]
структурной формулой (схема А)



Точками обозначены неизменные глюкозные остатки. В настоящее время эта точка зрения находит все более широкое экспериментальное подтверждение [2—6]. Наличие неглюкозидоглюкозных связей в цепи молекулы целлюлозы вызывает гидролитический распад по этим слабым местам в кислой среде [7—9]. Исследование целлюлоз, содержащих в цепи фрагменты типа I, II, III и IV (Б), показало, что скорость их кислотного гидролиза растет в ряду: $I < II \leq III < IV$

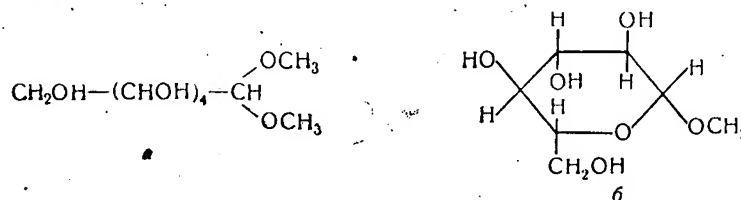


Механизм кислого гидролиза нами описывается схемой (В)

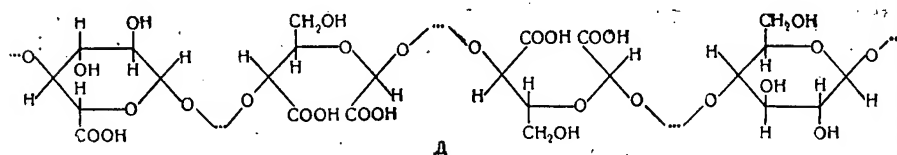


Следовательно, введение в α -положение резко отрицательных карбоксильных групп должно стабилизировать 1—4 и 1—5 ацетальные связи [10, 11]. Одновременно, введение менее отрицательных альдегидных и гидроксильных групп должно повышать лабильность этих ацетальных связей. Наши исследования показали, что способность к протонизации ацетальных кислородов в случае структур II, III и IV, т. е. при наличии разомкнутого цикла в общем виде согласуется с положениями вицинального эффекта. Из этого вытекает, что независимо от электронной природы функций у C_2 и C_3 разомкнутого пиранового цикла 1—4 и 1—5 ацетальные связи резко ослабляются. Эти экспериментальные данные приводят к выводу, что пирановый цикл и размыкание его существенно влияют на устойчивость ацетальных связей вследствие изменения распределения электронных плотностей.

Обнаруженное нами значение пиранового цикла подтверждается аналогиями свойств низкомолекулярных органических соединений. Так, введение карбоксильных групп в положение 6, или СО-группы в положение 2 или 3, не вызывает существенного повышения лабильности ацетальных связей в кислой среде. В то же время 1,1-диметоксиглюкоза [Γ, a] гидролизуетсся слабыми теплыми кислотами, а метилглюкозид [Γ, b] гидролизуетсся лишь при кипячении [8,12].



Такое изменение свойства ацетальных связей под влиянием пиранового цикла должно иметь своим следствием и изменение реакционной способности функциональных групп. Нами проведено окисление препаратов диальдегид-[13, 14] и дикарбоксидцеллюлозы окислами азота в статических условиях. При этом была получена оксидцеллюлоза, названная нами трикарбоксидцеллюлозой



Результаты, полученные при изучении окисления указанных препаратов, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Данные об окислении препаратов диальдегидцеллюлозы окислами азота за 48 часов

Содержание СНО, %	СООН-группы, %			Соотношение и/С
	общее содержание	уроновые (и)	неуроновые (С)	
18,2	34,0	8,1	25,9	0,30
24,7	40,8	6,3	34,5	0,20
29,5	44,9	5,5	39,4	0,14
36,9	51,8	2,3	49,5	0,04

Таблица 2

Данные скорости окисления дикарбоксицеллюлозы (22% СООН-групп) окислами азота

Время окисления, часы	СООН-группы, %		
	общее содержание	уроновые	неуроновые
12	24,5	2,1	22,4
24	26,6	3,1	23,5
48	27,4	2,4	25,0
72	26,1	3,9	22,2
96	27,7	3,6	24,1

Из этих данных вытекает, что типичная для окислов азота реакция окисления шестого углеродного атома крайне затруднена и что она происходит лишь в глюкозных остатках, имеющих пирановый цикл.

Благодаря этому мы смогли получить практически чистый препарат полиацетата эритроновой и глиоксиловой кислот. Полученный новый тип трикарбоксицеллюлозы обладает волокнистой структурой, относительной устойчивостью к кислому гидролизу и высокой ионообменной способностью (до 11 мл-экв/г). На этом веществе возможно разделять белки, биологически активные вещества, например АКТГ, катионы. Использование такой волокнистой оксидцеллюлозы позволит создать новое направление в ионообменной хроматографии на бумаге.

Литература

1. В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 358, 1957.
2. M. A. Millet, J. S. Schulz, J. F. Saeman, Tappi, 41, 560, 1958.
3. J. Dujan, J. Industria quimica, 19, 29, 1958.
4. S. Schwenkedel, Textil-praxis, 13, 1268, 1958.
5. M. Rebeck, H. Bock, В. Papier, 1, 1959.
6. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 506, 1956.
7. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
8. В. И. Иванов, З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 646, 1958.
9. З. И. Кузнецова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1678, 1959.
10. Д. В. Тищенко, Сб. статей по общей химии, 1953, 1680.
11. R. H. Marchessault, B. J. Ranby, Skensk papperstid., 62, 230, 1959.
12. E. Fischer, Ber., 28, 1145, 1895.
13. Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 559, 1959.
14. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, Док. АН СССР, 129, 325, 1959.

Résumé

On montre que dans toutes les préparations de cellulose séparée du tissu végétal il y a des fonctions nonhydroxyles en position 1, 2, 3 et 6 des motifs élémentaires glucosiques particuliers. La présence des traces de ces groupes change les propriétés physiques et chimiques de cellulose. Pour étudier l'influence des groupes fonctionnels sur la stabilité de liaison glucosidique dans la molécule de cellulose ainsi que pour obtenir les produits oxydés ayant une importance indépendante nous avons étudié les voies possibles des réactions d'oxydation de la cellulose.

En addition aux travaux précédents concernant l'étude des transformations primaires par l'oxydation de la cellulose nous étudions l'oxydation de cellulose par le périodate de sodium suivie par l'oxydation à l'aide des oxydes azotiques. Dans cette voie nous avons réussi à obtenir des produits oxydés contenant 220 COOH-groupes par 100 unités glucosiques. Ces groupes se trouvent en position 2,3 et 6. Ici on a établi que dans les cycles ouverts piraniques était observé l'inhibition d'oxydation des groupes primaires OH. A la suite de l'oxydation de cellulose par le périodate de sodium et par les oxydes azotiques nous avons obtenu la dicarboxycellulose avec la teneur théorique des groupes carboxyles contrairement aux autres procédés qui donnent les produits dont la teneur en groupements dicarboxyles ne dépasse pas 50% de la théorie.

Les produits d'oxydation de cellulose obtenus ont une structure fibreuse, se dissolvent dans la solution aqueuse diluée de soude, ont une résistance relative à l'hydrolyse acide, sont stables, en cas du stockage en plein air; contrairement à dicarboxy- et mono-carboxycellulose ils ne comportent que les traces d'azote. Nous avons appelé ce type de cellulose oxydée la tricarboxycellulose. La tricarboxycellulose possède une capacité haute et sélective d'échange d'ions ce qui permet de séparer les cations y compris les molécules protéiques. Le nouveau type de cellulose fibreuse oxydée permet de développer une nouvelle direction de chromatographie à papier.

Summary

It has been shown that in all cellulose specimens isolated from plant tissues there are non-hydroxyl groups in the 1, 2, 3 and 6 positions of some of the glucose repeating units. The presence of traces of these groups changes the physical and chemical properties of the cellulose. With the aim of studying the effect of the functional groups on the stability of the glucoside bond in the cellulose molecule, and also of obtaining oxidized products, of importance by themselves, we have investigated the possible ways of cellulose oxidation.

As an extension of previous work devoted to the primary oxidative reactions of cellulose we have studied its oxidation by sodium periodate with the subsequent oxidation by nitrogen oxides. By this procedure products could be obtained, containing 220 COOH groups per 100 glucose residues. These groups are in the 2, 3 and 6 position. The reactions showed that in opened pyran rings there is a hinderance to the oxidation of primary OH groups. In contrast to other methods giving products with not more than 50% of the theoretical number of dicarboxylic groups the successive oxidation of cellulose by sodium periodate and nitrogen oxides yielded the theoretical amounts of dicarboxycellulose with respect to the carboxyl group content.

The oxidation products we have obtained possess a fibrous structure, dissolve in dilute aqueous sodium hydroxide solution, are relatively resistant to acid hydrolysis, are stable in air and contain only traces of nitrogen, in contrast to dicarboxy- and monocarboxycelluloses. This type of oxidized cellulose we have called tricarboxycellulose. The latter possesses high and selective ion exchange properties, allowing cations, among them proteins to be separated. The new type of oxidized fibrous cellulose permits a new direction to be developed in paper chromatography.

25X1

Page Denied

Next 7 Page(s) In Document Denied

МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ РАСТВОРОВ КРАХМАЛА

А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Г. И. Волкова
(СССР)

При замораживании (криолизе) и оттаивании (дефростации) водных растворов или содержащих влагу высокополимеров развиваются высокие давления, обуславливающие изменение конфигурации полимерных цепей и деструкцию макромолекул [1, 2]. В связи с этим в процессе замораживания и оттаивания возможна как механическая активация макромолекул, так и образование макрорадикалов или полимерных ионов [3, 4]. Исследование химических превращений полимеров, обусловленных давлением фазового перехода среды и внутренним напряжением набухания, должно пролить свет на многие проблемы биохимии, биологии, медицины, химии и технологии пищевых продуктов.

Данная работа посвящена исследованию химических превращений крахмала при замораживании, оттаивании и последующем нагревании его растворов.

Однократное и многократное замораживание водных растворов и увлажненного крахмала проводили в атмосфере воздуха и аргона при температурах -4 , -11 , -78 и -196° . В том случае, когда охлаждение сопровождалось появлением кристаллов льда, большая часть крахмала выпадала в виде белого осадка, нерастворимого в холодной воде. Рассмотрение таких осадков под микроскопом показало, что в случае замораживания при $t \geq -20^{\circ}$ они состоят из пластин, на которых видны трещины и отпечатки граней кристаллов льда (рис. 1). В случае переохлаждения растворов образования осадков не наблюдалось.

В жидкую часть оттаявшего раствора переходит тем больше крахмала, чем выше температура замораживания. Так, при температуре -11 и -21° образуется 8—10% (от веса крахмала)

легко растворимых фракций, в то время как при -78 и -196° в раствор переходит не более 4—4,5%.

Данные хроматографического анализа, высокие значения медных чисел (40—80 мг/г), малая величина $\eta_{уд/с}$ (0,05—0,09), а также характерное для декстринов отсутствие в видимой



Рис. 1. Микрофотография осадка крахмала, криолизованного при -21° .

области спектра максимума поглощения иодного комплекса перешедших в раствор фракций дают возможность утверждать, что эти фракции состоят из декстриноподобных продуктов криолитической деструкции крахмала.

Выпадающий при замораживании волокнистый продукт характеризуется более высокой, чем в исходном крахмале, асимметрией макромолекул (22 вместо 15), большим значением приведенной вязкости, большей упорядоченностью структуры, обнаруживаемой рентгенограммами, большим значением медных чисел (23—28 вместо 14 мг/г) и сдвигом в сторону корот-

ких длин волн максимума поглощения иодного комплекса в видимой области спектра (от $\lambda = 580 \mu$ до $\lambda = 560 \mu$). Эти данные указывают, что основная часть криолизата, представляющая собой нерастворимый в холодной воде волокнистый осадок, состоит из частично разрушенных более распрямленных и плотно упакованных макромолекул крахмала.

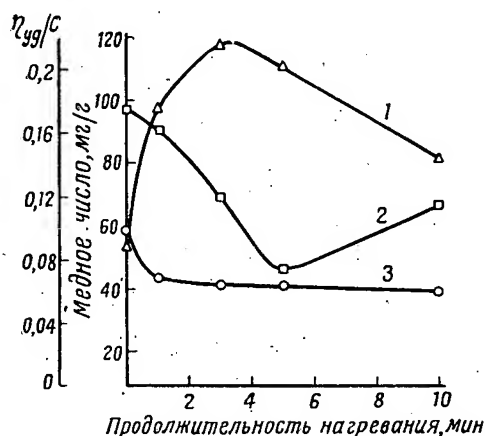


Рис. 2. Изменение вязкости и восстановительной способности [в единицах медного числа (мг/г)] растворимых в воде фракций криолизата, полученного при -21° при нагревании ($70^\circ \pm 0,05^\circ$)

1— $\eta_{\text{уд/с}}$ криолизованного крахмала; 2—его медное число; 3— $\eta_{\text{уд/с}}$ растворимых фракций, экстрагированных из контрольного крахмала; 4—медное число контрольного крахмала.

По-видимому, давление фазового перехода воды обуславливает изменение конфигурации полимерных цепей, а передающие это давление острые грани кристаллов льда механически разрушают макромолекулы.

Для выяснения вероятного механизма разрыва химических связей и сравнения продуктов криолитической и механической разрушки были определены спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) охлаждаемого крахмала, размолотого в эксцентриковой мельнице, и крахмала, криолизованного при -11° , с последующим высушиванием в вакууме при -7° . Установлено, что в исследуемых препаратах содержатся радикалы, причем концентрация парамагнитных частиц в продуктах механического помола составляет 10^{17} парамагнитных частиц/г с g -фактором свободного электрона. Сигнал ЭПР уменьшается и даже полностью исчезает при повышении температуры увлажненного продукта разрушки до 20° . По-видимому, в этих

условиях возможна рекомбинация макрорадикалов, которая может привести к образованию продукта, содержащего, наряду с глюкозидными, малоустойчивые перекисные связи. Наличие таких связей в продуктах криолитической или механической деструкции крахмала обуславливает их высокую реакционную способность. Так, нагревание растворимой в холодной воде части криолизата вначале приводит к уменьшению медных и иодных чисел и повышению $\eta_{уд}/с$. При дальнейшем нагревании вновь повышаются восстановительные свойства и усиливается деструкция (ср. кривые 1, 2, 3, рис. 2). Аналогично, но менее резко ведет себя в условиях хранения при -20° или кратковременного нагревания при $37-70^{\circ}$ волокнистый осадок, образующийся при криолизе крахмала.

Нагревание раствора крахмала, криолизованного в атмосфере инертного газа, также приводит к повышению медных чисел и понижению $\eta_{уд}/с$ без последующего нарастания редуцирующей способности (см. рис. 3). Аналогично ведут себя продукты деструкции, полученные при помоле крахмала в атмосфере аргона (см. рис. 4, а, б).

Весьма существенно, что при нагревании и хранении крахмала, криолизованного в присутствии акцепторов радикалов (бромуксусная кислота, гидрохинон), не наблюдается изменений в спектрах поглощения иодного комплекса, вязкости и редуцирующих свойств. Это указывает на радикальный характер превращений крахмала, деструктированного криолитическим или механическим способами. По-видимому, в этих условиях протекает распад макромолекул криолизованного или механически деструктированного крахмала по О—О-связям. Образующиеся при термораспаде радикалы обуславливают наблюдавшиеся превращения.

Представление о радикальном механизме химических превращений продуктов замораживания крахмала подтверждает-

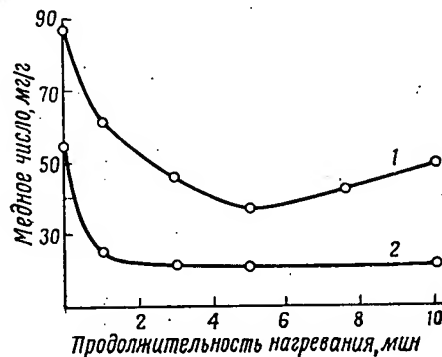


Рис. 3. Изменение медного числа растворимых в воде фракций крахмала, замороженного при -21° в атмосфере аргона и воздуха, во время нагревания ($t = +70^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$)

1 — крахмал, замороженный в атмосфере аргона.
2 — то же, в атмосфере воздуха.

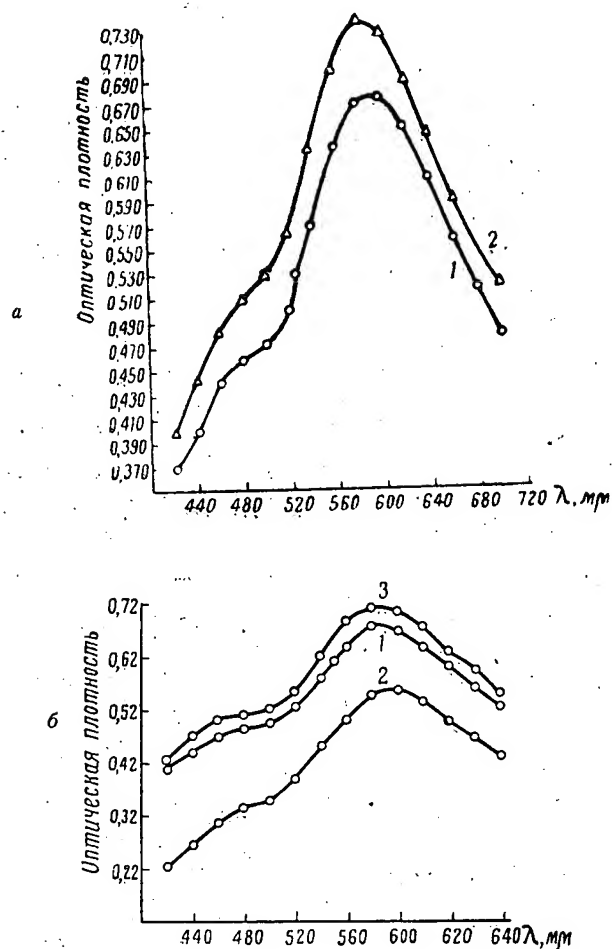


Рис. 4. Кривые оптической плотности иодных комплексов
 а) криопrecипитованного крахмала
 1 — крахмал после замораживания при -4° , 2 — тот же крахмал, про-
 гретый 3 мин. при $t = +70^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$;
 б) крахмала, измельченного на эксцентриковой мельнице
 1 — крахмал до помола, 2 — сразу после помола в течение 4-х мин., 3 —
 он же, после нагревания в течение 3-х мин. при $t = +70^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$.



Рис. 5. Изменение восстановительной способности крахмала при добавлении растворимой фракции криолизованного крахмала при 37° С

1 — изменение медного числа смеси не замороженного и замороженного крахмала, 2 — то же, с добавкой бромуксусной кислоты (10^{-3} моль/литр).

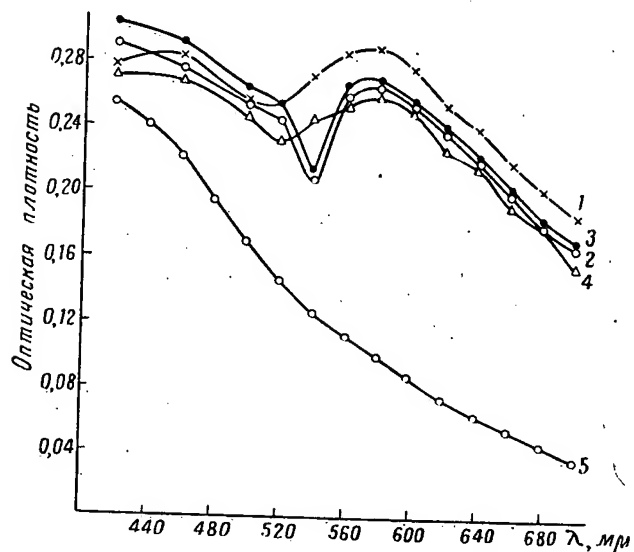


Рис. 6. Изменение спектров поглощения подных комплексов крахмала при добавке растворимой фракции криолизата ($t = 37^\circ$)

1 — смесь до нагревания; 2, 3, 4 — то же, после нагревания в течение 20, 40, 60 мин., соответственно; 5 — растворимая часть криолизата, добавлявшаяся к исходному крахмалу. По оси абсцисс — длина волны λ , мμ. По оси ординат — оптическая плотность D .

ся данными, указывающими на их способность инициировать деструкцию крахмала (см. рис. 5 и 6), желатины, поливинилового спирта и ряда других полимеров. За это же говорит тот факт, что при добавке акцепторов радикалов к криолизату последний теряет эту способность (рис. 5, кривая 2).

При совместном замораживании двух полимеров вероятно появление различных макрорадикалов, взаимодействие которых может привести к образованию линейных и разветвленных блок-сополимеров и привитых сополимеров. Действительно, замораживанием при -78° в атмосфере аргона или воздуха достаточно концентрированных эмульсий, состоящих из водного раствора крахмала и концентрированного раствора полистирола в бензоле, были получены продукты блок-сополимеризации крахмала и полистирола. Наибольшее количество химически связанного крахмала обнаружено в образцах, полученных в атмосфере воздуха. Криолитические блок-сополимеры крахмала и полистирола обладают высокой эмульгирующей способностью и этим напоминают привитые сополимеры, полученные при взаимодействии озонированного крахмала и полистирола.

Наблюдавшиеся нами на примере крахмала «криохимические» превращения присущи не только этому полисахариду. Такие или аналогичные процессы, по-видимому, протекают при замораживании и оттаивании ферментов [1,5], белков [6], животных и растительных тканей [7—10].

Литература

1. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Докл. АН СССР, 120, 585, 1956.
2. Н. И. Никитин, Н. И. Кленкова, Исследования в области высокомолекулярных соединений, стр. 138, 1949.
3. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 120, 401, 1956.
4. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, П. П. Конорева, Высокомолекул. соед., 1, 114, 1959.
5. F. F. Nord, Ber., 65, 1148, 1932.
6. J. T. Edsall, For. Chem. Forsch., 1, 119, 1949.
7. H. Müller-Thurgau, Landw., 66, 751, 1882; см. также E. Hopkins, Bot. Gaz., 78, 311, 1924.
8. Б. А. Рубин, «Биохимические основы хранения овощей», стр., 37, Изд. АН СССР, 1954.
9. Н. А. Смородинцев, «Биохимия мяса», стр. 253, Пищепромиздат, 1956.
10. П. Е. Павловский, «Биохимия», 21, 616, 1956.

Summary

During the freezing (cryolysis) of aqueous solutions or suspensions of high molecular compounds degradation of the macromolecules is observed due to the pressures obtaining in the phase transition and in the growth of ice crystals.

As a result of the cryolysis active degradation products are formed, prone to further chemical conversion.

Products of the cryolytic degradation of starch formed during single and repeated freezing of its solutions (from $t = -4^\circ$ to -195°C), with subsequent thawing (to -3 — -4°C) are characterized by enhanced reducing properties, increased iodine numbers, decreased h_{sp} values, the appearance of a water soluble fraction, a shift in maximum absorption of the iodine complex to the shorter wave lengths (from $= 580-600\text{ m}\mu$ to $540-560\text{ m}\mu$) and a twofold increase in hydrolysis rate under the action of mineral acids. This is explained by degradation of the macromolecules and decrease in degree of polydispersity during the repeated freezing and thawing of the solutions or of the moist starch.

Prolonged storage of the thawed starch specimens in argon and in air at $t = +20^\circ\text{C}$., as well as short heat treatment at $t = +37-75^\circ$ (5—30 min. respectively) leads to decrease in the reducing capacity, increase in h_{sp} and to a shift in the absorption maximum of the starch-iodine complex in the longer wave length direction. On adding free radical acceptors to the starch solution no changes in the characteristics have been observed. This gives grounds to the assumption that the relations are due to chemical conversions of macroradicals.

Heating the cryolytic degradation products for longer periods in air causes intensification of the hydrolysis. Such hydrolysis does not take place in an atmosphere of the inert gas. Heating under these conditions solutions of starch that had not been subjected to freezing does not cause any changes in the product.

The increased reactivity of starch cryolysis products in air is evidently the result of the formation of labile peroxides in the starch macromolecule.

The degradation of the initial soluble starch by dilute (0.15—0.25 %) solutions of its cryolysate has been experimentally established.

In order to elucidate the effect of mechanical rupture of the chains on enzymatic activity experiments were carried out on determination of the activity of the cryolytic degradation products of amylase and pepsin. It has been found that under suitable conditions of freezing and thawing sharp changes in the enzymatic activity during storage are brought about.

In contrast with the enzymes not subjected to this action the activity of the cryolysed enzymes increases and in a number of cases exceeds that of the original preparations.

The radical concept of degradation of starch and other polymers gave grounds for carrying out the block copolymerization of mixtures of polymers in solutions or in the presence of moisture by the method of repeated freezing and thawing in an inert gas atmosphere. The formation of block copolymers has been demonstrated on the example of the freezing of finely dispersed polystyrene emulsions as well as the styrene monomer in starch solution with varying ratios of the components.

A study of the resultant products showed that under the chosen conditions block copolymers of non-polar polystyrene blocks and polar starch blocks are formed.

Résumé

Lors de la congélation (cryolyse) des solutions aqueuses ou suspensions des composés à haut poids moléculaire on observe la destruction des macromolécules causée par la pression qui se développe à la transition de phase et à la croissance des cristaux de glace.

Par suite de cryolyse se forment les produits actifs de destruction qui ont tendance aux transformations ultérieures chimiques.

Les produits de destruction cryolytique d'amidon obtenus aux cryolyses unique et multiple de ses solutions de $t^{\circ} = -4^{\circ}\text{C}$ à $t^{\circ} = -195^{\circ}\text{C}$ avec la dégelation ultérieure à $t = +3 \div -4^{\circ}\text{C}$, sont caractérisés par la croissance de capacité de réduction, des nombres iodiques, par le décroissement de η spécif. selon les phénomènes de fraction soluble dans l'eau à $+20^{\circ}$ par le décalage de maximum d'absorption du complexe iodique dans la région des longueurs d'ondes plus courtes (λ est de $580-600\text{ m}\mu$ à $540-560\text{ m}\mu$) et de la vitesse d'hydrolyse sous l'action des acides minéraux de deux fois supérieure. Ce fait est expliqué par la destruction des macromolécules et par la diminution de la polydispersité à la congélation et dégelation multiple des solutions ou de l'amidon humecté.

Dans le cas du stockage prolongé des solutions d'amidon dégelées en argon et en air à $+20^{\circ}\text{C}$ aussi que le cas du chauffage de courte durée à $t^{\circ} = +37-75^{\circ}\text{C}$ 5-30 minutes après on observe respectivement la diminution de la capacité de réduction, l'augmentation de η spécif. et le décalage du maximum d'absorption du complexe iodique d'amidon dans la région des ondes plus longues si l'on introduit dans la solution d'amidon les accepteurs

es radicaux libres on n'observe pas de variations de ; caractéristiques données ce qui laisse considérer ces régularités comme les processus conditionnés par les transformations chimiques des macroradicaux.

Un chauffage plus long du produit de destruction cryolytique d'amidon en milieu d'air cause le déroulement accéléré du processus hydrolitique. Une semblable décomposition hydrolytique ne se produit pas pendant la cryolyse d'amidon en milieu de gaz inerte. Le chauffage dans les mêmes conditions des solutions de l'amidon qui n'était pas soumis à la congélation ne mène pas aux changements quelconques du produit.

La réactivité élevée des produits de cryolyse d'amidon en l'air serait la conséquence de la formation des peroxydes instables dans la macromolécule d'amidon.

On a établi expérimentalement le phénomène de destruction de l'amidon initial soluble sous l'action des solutions diluées (0,15—0,25 %) de son cryolysate.

Pour comprendre l'influence de rupture mécanique des chaînes sur l'activité fermentative on exécutait des expériences concernant la définition de l'activité des produits de destruction cristalline de l'amylase et de la pepsine. On a établi que pour les régimes correspondants de congélation et de dégelation on observe des changements brusques de l'activité des ferments pendant la conservation.

Contrairement aux ferments qui n'étaient pas soumis à l'action de cryolys l'activité des ferments cryolytiques s'accroît et dans certains cas dépasse l'activité des produits initiaux.

La représentation sur le mécanisme de la nature radicalique de destruction de l'amidon et d'autres polymères a donné la raison pour l'exécution de la copolymérisation en bloc des mélanges des substances polymériques dans les solutions ou en présence d'humidité par la méthode de congélation multiple et de dégelation rapide au sein du gaz inerte. À l'aide des exemples de congélation d'émulsion fine du polystyrène ainsi que de monomère du polystyrène dans la solution d'amidon on a montré la formation des copolymères en bloc à rapport différent des constituants initiaux.

L'étude des produits obtenus a montré que dans les conditions acceptées de l'expérience se forment les copolymères en bloc qui sont composés des blocs non-polaires du polystyrène et des blocs polaires d'amidon.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ ПРИВИВКИ

Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, У. Азизов
(СССР)

За последнее время среди методов синтеза новых видов полимерных материалов, а также модификации свойств природных и синтетических полимеров одним из более распространенных методов становится привитая сополимеризация. Особый интерес привлекают комбинации макромолекул природного и синтетического происхождения, так как привитые сополимеры, как правило, сочетают свойства отдельных компонентов [1, 2]. Трудным моментом в проведении привитой сополимеризации целлюлозы с другими мономерами является инертность цепных молекул целлюлозы и трудность инициирования.

В настоящее время известен ряд способов инициирования исходных цепных молекул химическим путем и их активации физическими методами.

Для получения привитых сополимеров инициирование целлюлозы нами осуществлялось двояко: химическим методом [1] и путем воздействия на целлюлозу γ -лучами Co^{60} [3]. В качестве объектов для прививки была выбрана целлюлоза, полученная из хлопкового волокна сорта 108 Ф; а также кордные нити из вискозы и хлопкового волокна. Вторым компонентом прививки служили акрилонитрил, стирол, метилметакрилат, метилвинилпиридин или винилацетат.

Для уточнения факта образования привитых сополимеров, а не простых производных целлюлозы, был разработан метод определения степени полимеризации привитых участков, состоящих из второго мономера. Для этой цели привитые сополимеры, очищенные от гомополимеров, подвергали гидролизу в растворе кислоты с концентрацией 72% [4]. При этом происходил полный гидролиз целлюлозных участков сополимера и переход их в раствор, а в осадке оставались веточки привитого

полимера (например, полиакрилонитрила), что подтверждается результатами анализа. Далее, осадок гомополимера растворяли в соответствующем растворителе и степень его полимеризации определяли вискозиметрически.

Предварительные исследования показали, что при такой обработке серной кислотой не происходит изменения вязкости растворов чистых гомополимеров, например полиакрилонитрила, полистирола.

Определение содержания азота в привитых сополимерах целлюлозы с акрилонитрилом проводили методом Кьельдаля.

Вначале инициирование целлюлозы для получения привитых сополимеров проводили путем получения ее полиперекисных соединений [1].

Ранее было показано [1], что при озонировании, на отдельных участках молекул целлюлозы образуются перекисные группы, устойчивые при умеренных температурах. Перекисные группы при повышении температуры разлагаются и на цепочках целлюлозы образуются макрорадикалы, способные взаимодействовать, например с мономерами, и привести к образованию привитых сополимеров целлюлозы.

Опыты по получению привитых сополимеров проводили следующим образом: спаренные ампулы, содержащие образцы озонированной целлюлозы и мономер, откачивали при замораживании до высокого вакуума (10^{-6} мм).

После полного откачивания до высокого вакуума ампулы отпаивали от вакуумной установки и мономер переводили конденсированием в соседнюю ампулу, где находилась целлюлоза. Полимеризацию мономеров с целлюлозой проводили при 100° в течение 120 мин.

Для удаления гомополимера взятого мономера привитые образцы целлюлозы экстрагировали до постоянного веса растворителем, подходящим для данного гомополимера, и сушили.

Далее были изучены свойства этой модифицированной целлюлозы. Следует отметить, что она не растворялась в медноаммиачном растворе.

Некоторые из полученных данных приведены в табл. 1.

Опыты показали, что прочность адгезии к резине вязкого корда, модифицированного стиролом, увеличивается на 76 % по сравнению с прочностью, наблюдаемой при употреблении исходного корда, что представляет существенный интерес.

Изложенные факты доказывают образование, в описанных условиях, привитых сополимеров целлюлозы; длина привитых участков составляет примерно 50 мономерных звеньев.

Далее мы применяли метод активации целлюлозы γ -лучами Co^{60} .

Таблица 1

Получение привитых сополимеров озонированной хлопковой
целлюлозы с мономерами
Весовое соотношение мономера к целлюлозе 1:2

Мономер	Привес после полимеризации, %		Растворитель для гомополимера	Степень полимеризации при прививке
	до отмывания гомополимера	после отмывания гомополимера		
Акрилонитрил	25,0	21,0	Диметил-формамид	50
Стирол	До 50,0	до 45,0	Бензол	50—70
Метилметакрилат	» 20,0	16,0	Дихлорэтан	—
Метилвинилпиридин	» 15,0	12,0	Ацетон	—
Винилацетат	» 5,0	4,0	»	—

Примечание. С неозонированной целлюлозой привитые сополимеры не образуются; наблюдается образование небольшого количества (до 5%) гомополимеров.

Как показывают литературные данные, в таких условиях привитые полимеры получают облучением либо смеси полимера и мономера [5], либо полимера в среде кислорода или воздуха с последующей обработкой мономерами [6].

В наших опытах сосуды с образцами воздушно-сухой целлюлозы откачивали, заполняли кислородом и подвергали облучению с дозами до $50 \cdot 10^6$ р, при мощности облучения, равной 250000 р/час. Однако результаты исследований показали, что при этом перекисные группы не образуются и целлюлоза не активируется.

Далее облучению подвергали смеси целлюлозы с чистым акрилонитрилом и с его растворами в различных жидкостях — в воде и в ряде спиртов — с концентрацией 5, 10 и 20 %, при дозах облучения от 0,5 до $5 \cdot 10^6$ р. Предварительные исследования показали, что при облучении целлюлозы с дозой до $1 \cdot 10^6$ р не происходит заметной деструкции и целлюлоза не теряет своей прочности. В ряде опытов было взято по 4,5 г целлюлозы и 30 мл раствора акрилонитрила.

После облучения все образцы содержали большое количество свободного полиакрилонитрила, причем его количество увеличивалось по мере увеличения концентрации исходных растворов от 0,5 г в случае 5 %-ного раствора до 3,5 г для 20 %-ного раствора акрилонитрила в воде. В других растворите-

лях гомополимер образуется в меньшем количестве, но зависимость между количеством свободного полиакрилонитрила и концентрацией исходного раствора акрилонитрила сохраняется.

Разделение гомополимера и привитого сополимера осуществляли многократным отмыванием образцов диметилформамидом, до полного удаления гомополимера.

Полученные данные приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что прививка акрилонитрила наблюдается в тех случаях, когда растворитель акрилонитрила обладает полярностью, причем привес увеличивается по мере увеличения концентрации акрилонитрила в растворах. Однако в случае употребления чистого акрилонитрила (без растворителя) образование привитых сополимеров происходит в незначительной степени, хотя образуется большое количество полиакрилонитрила. В случае

Таблица 2

Влияние природы растворителя акрилонитрила на образование привитых полимеров целлюлозы при облучении γ -лучами Co^{60} , при дозе $1 \cdot 10^6 \text{ p}$

Растворитель акрилонитрила	Весовое соотношение между целлюлозой и акрилонитрилом	Привес, после отмывания от гомополимера, %	Содержание азота, %	Степень полимеризации, привитых цепочек полиакрилонитрила	Количество образовавшегося гомополимера, % от исходного количества акрилонитрила
H_2O	3:1	7,2	1,90	10	33,0
H_2O	3:2	11,0	2,84	10	50,0
H_2O	3:4	33,0	8,65	20	59,0
CH_3OH	3:1	2,7	0,70	—	8,6
CH_3OH	3:2	4,2	1,10	—	6,4
CH_3OH	3:4	6,8	1,80	—	18,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3:1	2,7	0,72	—	18,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3:2	5,5	1,47	5	13,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3:4	8,7	2,28	6	22,3
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	3:1	3,9	1,02	—	37,8
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	3:2	4,4	1,17	—	40,7
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	3:4	5,5	1,45	—	33,6
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	3:1	4,5	1,18	—	25,4
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	3:2	5,4	1,44	—	31,2
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	3:4	5,5	1,45	—	20,7
C_6H_6	3:1	0,0	0,0	—	Образуется
C_6H_6	3:2	0,0	0,0	—	малое
C_6H_6	3:4	0,0	0,0	—	количество
—	3:14	8,4	2,20	—	20

применения бензола в качестве растворителя привитые сополимеры не образуются, так как бензол плохо смачивает целлюлозу и, по-видимому, не способствует проникновению акрилонитрила в межмолекулярное пространство целлюлозы.

По-видимому, образование привитых сополимеров происходит в тех случаях, когда растворитель акрилонитрила хорошо смачивает целлюлозу и сорбируется ею, способствуя проникновению акрилонитрила в межмолекулярное пространство целлюлозы.

Таким образом, полученные нами данные показывают, что прививка акрилонитрила к целлюлозе происходит не вследствие образования перекисных соединений целлюлозы с их последующим разложением, а благодаря непосредственному взаимодействию акрилонитрила с некоторыми группами целлюлозы, образующимися во время ее распада в процессе облучения.

Литература

1. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
2. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Которева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
3. Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, У. Азизов, Высокомолек. соед., 1, 1630, 1959.
4. Ф. П. Комаров, Руководство по лабораторным занятиям по химии и древесины, М.—Л., Изд-во, 1932.
5. D. J. Angier, D. T. Turner, J. Polymer Sci., 28, 265, 1958.
6. W. J. Burlant, D. H. Green, J. Polymer Sci., 28, 252, 1958.

Summary

Owing to a combining of the original polymer properties, greatly widening the field of their application, graft copolymers of cellulose are of considerable interest. The graft copolymers may be obtained by chemical action on the initial polymer molecules or by activation of the macromolecules with the aid of physical methods, such as γ -rays, ultra-violet rays, mechanical rupture of the molecular chains, etc.

We have employed both chemical methods and γ -radiation (Co^{60}). Cotton cellulose was used as starting material. Acrylonitrile and styrene were the monomers employed.

Chemical treatment of cellulose was accomplished by the action of ozone-oxygen mixtures to obtain polyperoxide cellulose compounds. The latter decompose upon heating, active macroradicals capable of reacting with monomers to produce the graft copolymers forming in given regions of the cellulose molecule.

The grafting of the monomers onto the activated cellulose was carried out in high vacuum at 100° C. In this way graft copolymers of cotton cellulose with acrylonitrile and viscose cord with styrene containing 40% (by weight) of the graftings were obtained.

A study of the graft copolymer properties showed the acrylonitrile-containing compound to dye much better and to be more resistant to microbial action and sun rays than the original material. After grafting polystyrene to viscose cord its adhesion to rubber increased by 75%.

Acrylonitrile-cellulose graft copolymers were also obtained by irradiating mixtures of cellulose and acrylonitrile solutions in various solvents over a wide range of radiation doses and monomer concentrations. The optimal dose for synthesis of graft copolymers was 100000 r.

Preliminary experiments showed that separate irradiation of cellulose with subsequent treatment with the monomer did not lead to the formation of graft copolymers.

The formation of cellulose-acrylonitrile graft copolymers takes place only when the acrylonitrile solvent wets the cellulose well and is sorbed by the latter, thus facilitating the penetration of the former into the intermolecular spacing of the cellulose molecules. This process is not associated with formation of cellulose peroxides, but with another mechanism of activation.

In order to demonstrate the formation of graft copolymers under the conditions described, and not simply of cellulose derivatives with the acrylonitrile and styrene groups uniformly distributed over the chain units, we have developed a method for determining the degree of polymerization of the grafted sections. This consisted of hydrolysis of the cellulose graft copolymers in acid media. The graft copolymer, of which the cellulose had broken down to the monosugar, was washed with water and the degree of polymerization of the polystyrene or polyacrylonitrile graftings was determined viscometrically. The degree of polymerization of the grafting was found to vary within the limits of 20 to 100.

Résumé

Les copolymères greffés de cellulose par suite de combinaison des propriétés des constituants présentent l'intérêt essentiel élargissant considérablement la région d'application des matériaux polymériques. Ils sont obtenus par les méthodes chimi-

ques d'initiation des molécules polymériques de départ ainsi que par les méthodes physiques d'activation des macromolécules par les rayons γ , par l'irradiation U. V., par la rupture des chaînes des molécules moyennant l'action mécanique etc.

Nous avons utilisé des méthodes chimiques et l'irradiation par les rayons γ (Co^{60}). Comme l'objet initial a été utilisé la cellulose de coton. Des monomères on a utilisé l'acrylonitrile et styrolène.

Le traitement de la cellulose par les méthodes chimiques se réalisait par l'action du mélange d'ozone avec l'oxygène pour l'obtention des polypéroxydes de cellulose.

Les derniers étant chauffés se décomposent et dans quelques portions des molécules de cellulose se forment les macroradicaux actifs susceptibles de réagir avec les monomères et d'aboutir à la formation des copolymères greffés.

Le greffage des monomères à la cellulose activée s'exécutait à basse pression à 100° . Par cette méthode on a obtenu les copolymères greffés de cellulose de coton avec l'acrylonitrile et ceux de corde visqueuse avec le styrolène contenant des greffages vers 40% (en poids).

L'étude des propriétés des copolymères greffés a montré que le polymère greffé avec l'acrylonitrile est coloré beaucoup mieux, il est plus résistant à l'action des microorganismes et des rayons solaires. Après le greffage des chaînons polystyréniques à la corde visqueuse l'adhésivité de la corde à la résine augmente de 75%.

Les copolymères de cellulose avec le nitrile acrylique ont été obtenus par l'irradiation du mélange de la cellulose avec les solutions d'acrylonitrile en milieux différents dans un large diapason de dose d'irradiation et de concentration du monomère. On trouve que la dose pour l'obtention des copolymères greffés a été trouvée égale à 10 roentgen.

Les études préliminaires ont montré que l'irradiation séparée de cellulose et son traitement ultérieur par les monomères n'aboutit pas à la formation des polymères greffés.

La formation des copolymères greffés de cellulose avec l'acrylonitrile se produit seulement dans les cas où le solvant de l'acrylonitrile humecte bien la cellulose et est sorbé par elle contribuant à la pénétration du nitrile acrylique dans l'espace intermoléculaire des macromolécules de cellulose. Ce processus n'est pas lié à la formation des composés de cellulose mais il a un autre mécanisme d'activation.

Pour prouver la formation des copolymères greffés dans les conditions indiquées et non simplement des dérivés de cellulose où les groupes d'acrylonitrile et de styrolène sont répartis régulière-

ment pour tous les motifs de chaîne nous avons mis au point une méthode de détermination du degré de polymérisation des portions greffées.

Dans ce but les échantillons des copolymères greffés de cellulose étaient soumis à l'hydrolyse en milieux acides. La cellulose qui se décomposait jusqu'aux monosucres était lavée de l'eau; le degré de polymérisation des greffages composés de polystyrène et de polyacrylonitrile était déterminé selon la méthode viscosimétrique. On a trouvé que le degré de polymérisation des greffages est entre 20 et 100.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 11 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

ВЛИЯНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ФОРМИАТОВ НА ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. М. Юрьев, А. Н. Праведников, С. С. Медведев
(СССР)

Хорошо известно, что при окислении углеводородных полимеров скорость поглощения кислорода сначала возрастает во времени, затем, пройдя через максимум, снижается и, наконец, в течение длительного времени остается практически постоянной.

Такой же ход имеет и кривая накопления перекисных соединений.

Если предположить, что постоянство скорости на последней стадии связано с достижением стационарного состояния в системе, то, принимая во внимание необычный ход кривой на нестационарном участке (наличие максимума), приходится допустить, что при глубине окисления, близкой к глубине, соответствующей максимальной скорости, резко возрастает роль каких-то процессов, приводящих к быстрому уменьшению скорости окисления и снижению концентрации перекисных соединений.

Очевидно, что скорости этих процессов будут в значительной степени определять стационарные значения скорости окисления и концентрации перекиси.

Аналогичные результаты были получены и при окислении жидких углеводородов. Рассмотрение имеющихся в литературе данных об окислении декана [1] показывает, что снижение скорости окисления совпадает по времени с резким возрастанием скорости образования карбонил-, карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений, а установление стационарного состояния — с достижением стационарной концентрации этих соединений. Поэтому можно предположить, что течение процессов, приводящих к снижению скорости окисления и уменьшению концентрации перекисных соединений, каким-то об-

разом связано с накоплением в системе этих продуктов окисления.

С целью проверки этого предположения была исследована кинетика окисления цетана, вещества, моделирующего полиметиленовую цепочку, при 140° на установке с принудительной циркуляцией кислорода. Было показано, что удаление

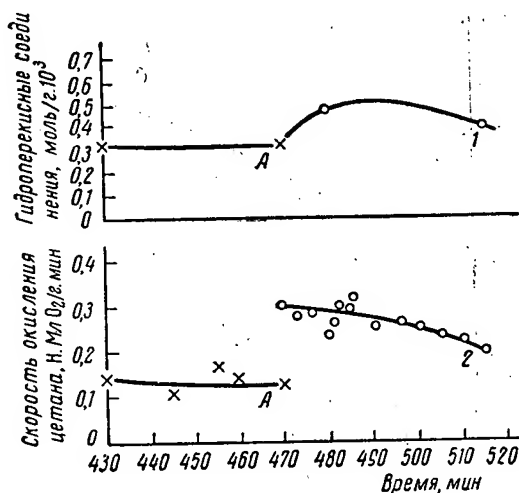


Рис. 1. Влияние удаления нижнего (кислотного) слоя на кинетику окисления цетана при 140° (нижний слой удаляли в точке А)

1 — изменение концентрации гидроперекисных соединений;
2 — изменение скорости поглощения кислорода.

из системы нижнего слоя, представляющего собой смесь алифатических соединений, содержащих карбоксильные, карбонильные, сложноэфирные и гидроксильные группировки, после достижения стационарного состояния приводит к возрастанию скорости окисления и к увеличению концентрации перекисных соединений (рис. 1). Добавление этого слоя к чистому неокисленному цетану заметно снижает начальную скорость его окисления, в то время как верхний слой практически не оказывает никакого влияния на скорость реакции или даже несколько увеличивает ее (рис. 2).

Представляет интерес исследование кинетики окисления цетана при непрерывном удалении кислых продуктов из системы.

С этой целью окисление проводили на установке, отличающейся от обычной наличием в обратном холодильнике

затвора, в котором происходило отстаивание стекающего из холодильника углеводорода, содержащего кислые продукты (при температуре реакции реакция смесь гомогенна). Как видно из рис. 3, кривая, характеризующая скорость поглощения кислорода (кривая 2), резко отличается от кривой,

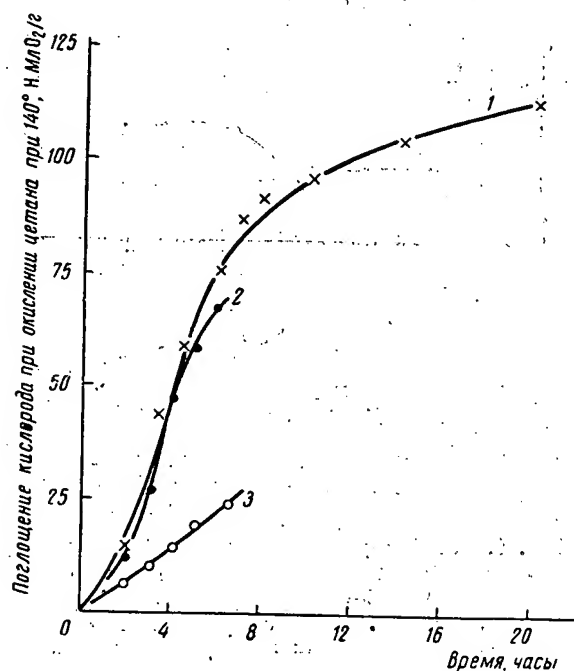


Рис. 2. Окисление цетана при 140°

1 — окисление чистого цетана; 2 — окисление цетана, содержащего 6% верхнего (углеводородного) слоя; 3 — окисление цетана, содержащего 4% нижнего (кислотного) слоя.

полученной в присутствии кислых продуктов (кривая 1). В первом случае окисление после начального автокаталитического периода в течение длительного времени протекает практически с постоянной скоростью.

Изучение влияния различных кислот, кетонов, сложных эфиров, альдегидов и спиртов на кинетику окисления цетана показало (рис. 4), что снижение скорости окисления наблюдается только в присутствии муравьиной кислоты и форматов. Добавление всех остальных исследованных соединений в систему не оказывает никакого влияния на скорость реакции или даже увеличивает ее.

Для выяснения роли муравьиной кислоты при окислении углеводов было исследовано влияние этой кислоты на кинетику распада алкильных гидроперекисей.

Было показано, что распад гидроперекиси трет. бутила в муравьиной кислоте протекает со значительно большими

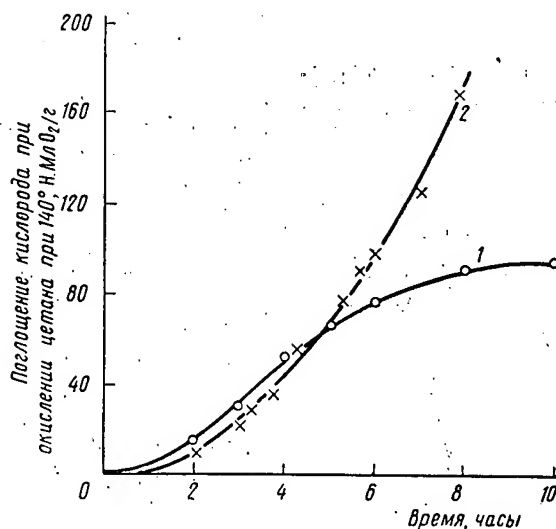


Рис. 3. Влияние непрерывного удаления нижнего слоя на кинетику окисления цетана при 140°:

1 — без удаления нижнего слоя; 2 — с удалением нижнего слоя.

скоростями, чем в углеводородах. Данные, полученные при проведении распада в уксусной кислоте показывают, что этот эффект связан не только с рН среды (табл. 1).

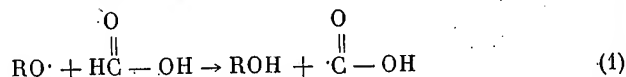
Таблица 1

Распад гидроперекиси трет. бутила в различных растворителях при 93,5° в вакууме
Концентрация гидроперекиси 8 вес. %

Растворитель	Распад, %	Время, мин.
Муравьиная кислота	75	10
Уксусная кислота	8,4	10
Гептилформиат	21,5	60
Гептилацетат	1,0	60
Кумол	1,0	60

Разложение гидроперекиси в муравьиной кислоте сопровождается образованием трет. бутилового спирта и CO_2 в количествах, практически эквивалентных количеству распавшейся гидроперекиси. Проведение распада в муравьиной кислоте, меченой радиоактивным изотопом углерода C^{14} , показало, что CO_2 образуется почти исключительно из муравьиной кислоты (активность HCOOH 1800 имп/мин.мл, активность CO_2 1800 имп/мин.мл)¹.

Эти данные позволяют предположить, что увеличение скорости распада гидроперекиси в присутствии муравьиной кислоты связано с протеканием следующих реакций:



Радикал $\cdot\text{COOH}$ реагирует с молекулой гидроперекиси с образованием молекулы CO_2 , молекулы трет. бутилового спирта (или воды) и трет. буюксильного (или гидроксильного) радикала

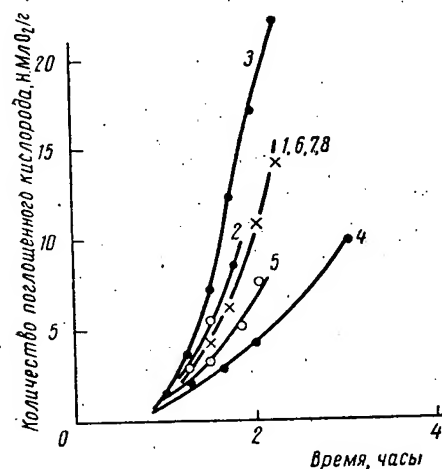
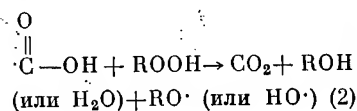


Рис. 4. Влияние добавок (4—10%) различных соединений на кинетику окисления цетана при 140°.

1 — н-масляная кислота, 2 — диамилкетон, 3 — пропилбутилкарбинол, 4 — муравьиная кислота, 5 — гептилформиат; 6 — гептилацетат, 7 — цетан, 8 — уксусная кислота

Таким образом, можно думать, что быстрое разложение гидроперекисных соединений при окислении углеводородов связано с накоплением в системе муравьиной кислоты и формиатов, которые, взаимодействуя с радикалами, образовавшимися при распаде гидроперекиси, дают радикалы $\cdot\text{COOH}$ или $\cdot\text{COOR}$, вступающие в реакцию (2). Как и следовало ожидать, торможение реакции окисления привнесении в систему муравьиной кислоты сопровождается выделением CO_2 (обычно

¹ Для определения активности CO_2 газообразные продукты реакции собирали в ловушку, охлаждаемую жидким кислородом; затем при температуре сухого льда CO_2 испаряли и подавали в счетчик.

при окислении высокие скорости образования CO_2 наблюдаются только при значительных глубинах реакции).

Опыты, поставленные с меченой муравьиной кислотой, показали, что и в этом случае CO_2 образуется главным образом

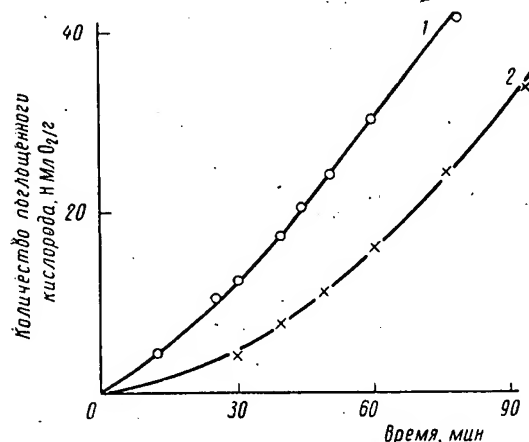


Рис. 5. Окисление сополимера, полученного разложением смеси диазометана и диазоэтана при 141° .

1 — без добавок, 2 — с добавкой 10% пентадецилформиата.

из муравьиной кислоты (активность введенной муравьиной кислоты $1800 \text{ имп/мин} \cdot \text{мл}$, активность CO_2 $1000 \text{ имп/мин} \cdot \text{мл}$).

С целью проверки применимости изложенных выше представлений к полимерным системам было исследовано влияние пентадецилформиата на кинетику окисления полимера, полученного разложением смеси диазометана и диазоэтана (75 : 25). Полученные результаты показывают, что введение в полимер 10% этого формиата (2,2% групп $\text{HCOO}-$) приводит к снижению скорости окисления в $\sim 1,5$ раза (рис. 5).

Таким образом, полученные данные дают основание считать, что снижение скорости окисления углеводородов и углеводородных полимеров определяется не столько уменьшением концентрации углеводорода в системе, сколько быстрым разложением перекисных соединений в результате их взаимодействия с радикалами, образовавшимися из муравьиной кислоты.

Литература

1. Л. С. Вартамян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 862, 1956.

Summary

It is well known that the rate of oxygen absorption and the concentration of peroxides in the course of hydrocarbon oxidation passes through a maximum. A similar picture is observed also on oxidation of liquid hydrocarbons. However the lowering of the oxidation rate and of the concentration of peroxides is evidently due to accumulation of oxidation inhibitors in the system rather than to a fall in the hydrocarbon concentration.

With the aim of ascertaining the inhibiting action of the products of hydrocarbon oxidation a kinetic study was undertaken of the oxidation at 140° — 150° of cetane, a hydrocarbon serving as model of the polyethylene chain. The absorption of oxygen by cetane exhibits an autocatalytic character in the initial stages of the process (to the extent of 25—30%); however, on further oxidation there is a rapid fall in the reaction rate; when the reaction has proceeded to above 40—50% its rate becomes practically constant. The curve depicting the accumulation of peroxides in the system remains practically constant. The peroxide accumulation curve passes through a maximum at 25—30% reaction and then falls abruptly. At reaction extents above 40—50% the concentration of peroxides remains practically constant. At the same time the kinetic chain length of the oxidation reaction diminishes.

A study of the effect of the oxidation products on the oxidation process showed that an inhibiting action is exerted by formic acid, formed in the course of reaction. Its removal from reacting system leads to an increase in the rate of oxygen absorption, accompanied by increase in concentration of the peroxides and in the kinetic chain length.

The data obtained in the study of cetane oxidation, of the hydroperoxide induced polymerization of various monomers in the presence of formic acid and of the decomposition of the hydroperoxides in the presence of the latter give grounds to believe that inhibition of the oxidation of hydrocarbon polymers and of liquid hydrocarbons is associated with interaction between peroxides and the free radicals formed from the formic acid.

Résumé

On sait que la vitesse de l'absorption d'oxygène et la concentration des peroxydes dans le système au cours de l'oxydation des polymères hydrocarbonés passe à travers le maximum. Un ta-

bleau pareil est également observé pendant l'oxydation des hydrocarbures liquides. Cependant la diminution de la vitesse d'oxydation et la diminution de la concentration des peroxydes ne sont pas la suite de la réduction de la concentration des hydrocarbures mais sont liées à ce qu'il paraît avec l'accumulation dans le système des composés qui inhibent l'oxydation.

Dans le but de tirer au clair le mécanisme de l'action inhibitrice des produits de l'oxydation des hydrocarbures on a étudié l'oxydation de cétane composé qui modèle une chaîne polyéthylénique à la température de 140—150°. L'absorption d'oxygène par cétane au stade initial de la réaction porte un caractère autocatalytique (jusqu'à la profondeur de 25—30%), cependant au cours de l'oxydation ultérieure on voit une diminution rapide de la vitesse de réaction; à la profondeur au dessus de 40—50% la réaction s'effectue pratiquement à vitesse constante. La courbe d'accumulation des peroxydes à la profondeur de 25—30% passe par le maximum et ensuite s'incline brusquement; à la profondeur de 40—50% la concentration des peroxydes reste pratiquement constante dans le système. En même temps on observe le raccourcissement de chaîne cinétique de la réaction d'oxydation.

L'étude de l'influence des produits d'oxydation sur le procédé d'oxydation a montré qu'une action inhibitrice est exercée par l'acide formique qui se forme au cours de la réaction. Son élimination du système réactionnaire aboutit à l'accroissement de la vitesse de l'absorption d'oxygène suivie par l'augmentation de la concentration des peroxydes et par l'allongement de la chaîne cinétique.

Les données, obtenues par l'étude de l'oxydation de cétane, de la polymérisation des monomères différents amorcée par peroxydes en présence d'acide formique, et de la destruction des peroxydes en présence de cet acide, donnent raison de considérer que l'inhibition de l'oxydation des polymères hydrocarbonés et des polymères liquides est liée avec l'interaction des radicaux libres, qui se forment à la suite de la réaction entre de l'acide formique et hydroperoxydes.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

З. В. Попова, Д. М. Яновский
(СССР)

Для замедления старения высокомолекулярных соединений принципиально могут быть использованы три пути: 1) подавление цепных реакций, развивающихся при действии на полимер тепла или света; 2) создание условий, при которых процессы, протекающие при деструкции, имеют обратимый характер, и 3) создание условий, при которых образующиеся в процессе деструкции вещества препятствуют более глубокому разложению полимера.

Практически для стабилизации галоидсодержащих полимеров в большинстве случаев добавляются вещества, способные ингибировать цепные реакции распада. Однако в многочисленных исследованиях, относящихся к этой области, очень мало сведений, которые характеризовали бы специфику ингибирующего действия стабилизаторов различных типов.

Целью нашей работы было изучение некоторых особенностей ингибирующего действия стабилизаторов, которые различаются по своей способности связывать хлористый водород, отщепляющийся при деструкции поливинилхлорида. Нами были изучены стабилизаторы, образующие относительно устойчивые хлориды (соли металлов), стабилизаторы, образующие неустойчивые хлориды (оловоорганические соединения), и стабилизаторы, которые не реагируют с хлористым водородом при температуре распада поливинилхлорида (ароматические антиоксиданты, поглощающие в ультрафиолетовой части спектра). Различие акцепторной способности солей металлов, оловоорганических соединений и антиоксидантов было выявлено путем определения изменения концентрации ионного хлора в композиции поливинилхлорид — стабилизатор при ее нагревании, а также путем определения содержания ионного

и ковалентно связанного хлора в продуктах обработки стабилизаторов хлористым водородом. При постоянной температуре в процессе нагревания поливинилхлорида в присутствии солей металлов концентрация ионного хлора возрастает и может достигать значений, эквивалентных концентрации стабилизатора. При нагревании поливинилхлорида в присутствии

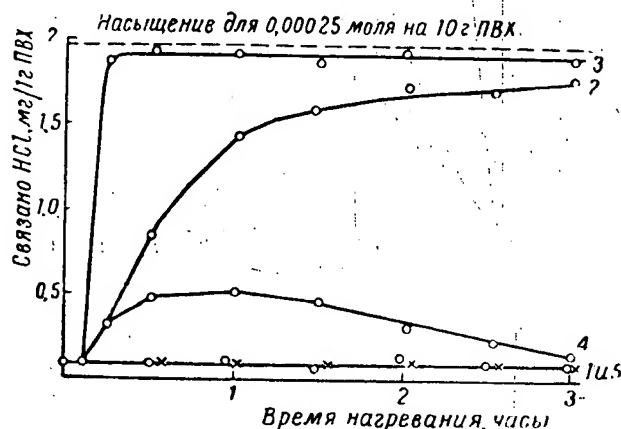


Рис. 1. Изменение концентрации ионного хлора в композиции поливинилхлорид — стабилизатор при 175 °C в токе воздуха.

1 — без стабилизатора, 2 — стеарат свинца, 3 — стеарат цинка, 4 — малеинат дибутилолова, 5 — 2,4-диоксибензофенон.

оловоорганических соединений концентрация ионного хлора в композиции в начале несколько увеличивается, а затем понижается, что можно объяснить неустойчивостью хлоридов диалкилолова; при нагревании в присутствии антиоксидантов концентрация ионного хлора остается такой же, как и в исходном поливинилхлориде (рис. 1). Обработка стабилизаторов хлористым водородом при 175 °C в присутствии воздуха показала, что соли металлов образуют продукты с содержанием хлора, соответствующим теоретическому по реакции обменного разложения, а исследованные нами антиоксиданты не присоединяют хлористого водорода. Ингибирующее действие указанных трех типов стабилизаторов оценивали по изменению скорости образования ионного хлора при нагревании поливинилхлорида в их присутствии.

Ингибирующая активность солей металлов, в частности стеаратов свинца, бария, кальция, кадмия и цинка, как было замечено, связана с положением металла в периодической системе элементов: наиболее сильным ингибитором распада

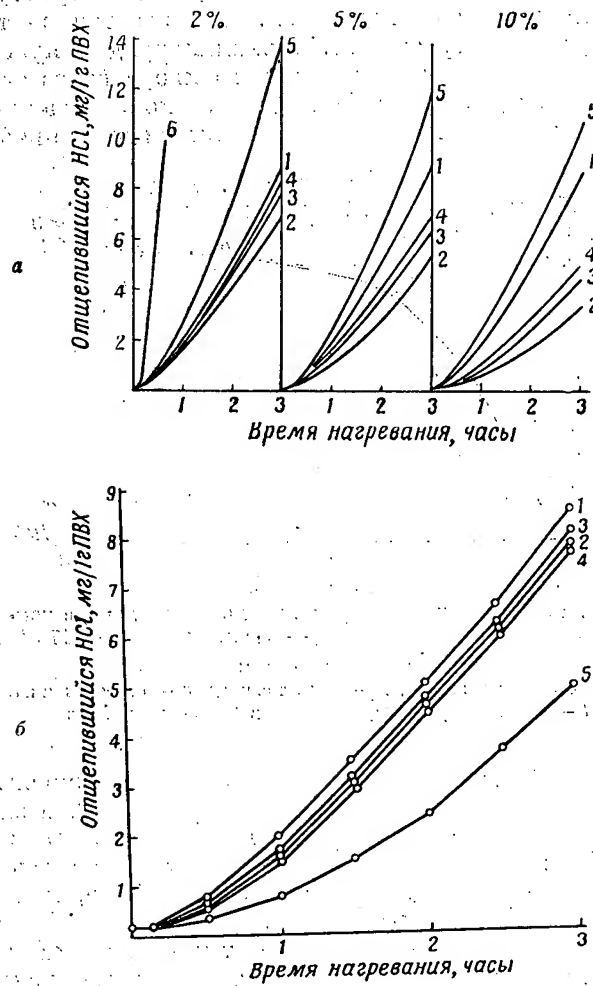


Рис. 2. Замедление распада поливинилхлорида при 175° в токе воздуха:

а — в присутствии солей металлов.

1 — без стабилизатора, 2 — стеарат свинца, 3 — стеарат бария, 4 — стеарат кальция, 5 — стеарат кадмия, 6 — стеарат цинка. б — в присутствии оловоорганических стабилизаторов (0,00025 моля стабилизатора на 10 г ПВХ)

1 — без стабилизатора, 2 — малеинат дибутилолова, 3 — дистеарат дибутилолова, 4 — диоктоонсилоли(оксидибутилолово), 5 — диоктилмеркапид дибутилолова.

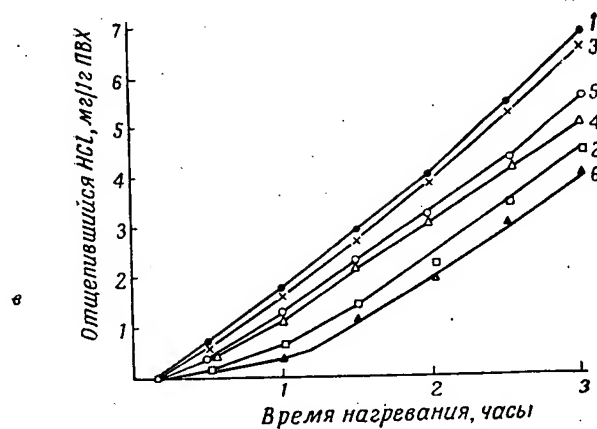


Рис. 2 а — в присутствии антиоксидантов (0,00025 моля на 10 г ПВХ).

1 — без стабилизатора, 2 — 2-окси-4-метоксибензофенон, 3 — дигензоат резорцина, 4 — антрацен, 5 — продукты автоконденсации 3 молекул циклогексанона, 6 — то же, 6 молекул.

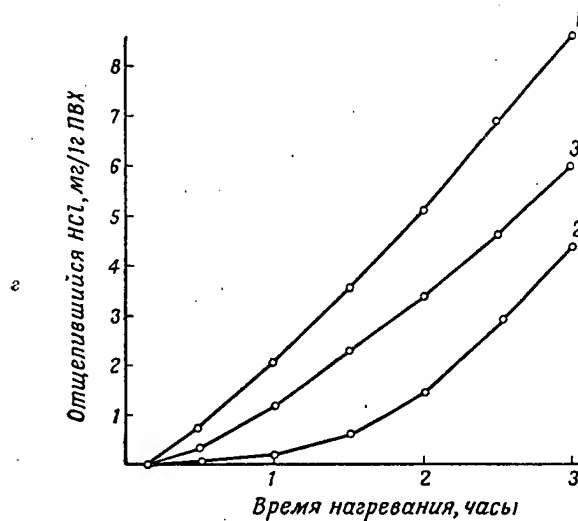


Рис. 2 б — в присутствии полимеров с системой сопряженных связей (0,1 г на 10 г ПВХ).

1 — без стабилизатора, 2 — полифенилвинилен, 3 — продукт полного дегидрохлорирования ПВХ.

поливинилхлорида является соль свинца, в меньшей степени ингибируют распад соли бария и его полного электронного аналога кальция, а в присутствии солей кадмия и его полного электронного аналога цинка распад не замедляется, а ускоряется (рис. 2).

Из оловоорганических стабилизаторов было изучено действие полимерных продуктов конденсации окиси дибутилолова с бутиловым, амиловым и октиловым спиртами [1], а также производных дибутилолова общей формулы $(C_4H_9)_2SnX_2$, где X — ацильная или меркаптогруппа. Все указанные оловоорганические соединения ингибируют распад поливинилхлорида. Ингибирующее действие кислотных и алкоксильных производных примерно одинаково и практически не зависит от количества атомов углерода в кислотной или алкоксильной группах. Ингибирующее действие значительно усиливается при замене атома кислорода в алкоксильной группе на атом серы (рис. 26). Особенность действия оловоорганических соединений состоит в том, что в их присутствии распад поливинилхлорида идет с образованием веществ, содержащих ковалентно связанный хлор. Если поливинилхлорид нагревать в присутствии дихлорида дибутилолова и оловоорганического стабилизатора, то с увеличением продолжительности нагревания концентрация ионного хлора в композиции уменьшается. Это уменьшение не сопровождается увеличением количества ионного хлора в продуктах, выделяющихся из композиции при ее нагревании (рис. 3). Связано ли указанное явление с особенностью ингибирующего действия оловоорганических соединений или с присоединением хлористого водорода к ненасыщенным связям полимера при каталитическом действии соединений олова — настоящее время не вполне ясно.

Изученные нами антиоксиданты — производные бензофенона, резорцина, продукты автоконденсации циклогексанола и вещества с конденсированными ароматическими ядрами — ингибируют распад поливинилхлорида (рис. 2 в). Эти вещества отличаются от первых двух типов стабилизаторов тремя особенностями: 1) их стабилизирующее действие не связано с акцептированием хлористого водорода, 2) оно проявляется в максимальной степени при оптимальной концентрации каждого данного стабилизатора и 3) по мере повышения температуры ослабевает быстрее, чем в случае применения акцепторов хлористого водорода.

Особый интерес представляет открытый нами новый класс ингибиторов распада поливинилхлорида. Было установлено, что сильными ингибиторами являются полимеры с системой сопряженных связей, содержащие неспаренные электроны, делокализованные по цепи сопряжения. Такие полимеры мо-

гут быть получены полимеризацией ацетиленовых мономеров или путем деструкции некоторых высокомолекулярных соединений. Эффективными ингибиторами распада поливинилхлорида являются, в частности, полифенилвинилен, полученный полимеризацией фенилацетилена, и продукт, полученный

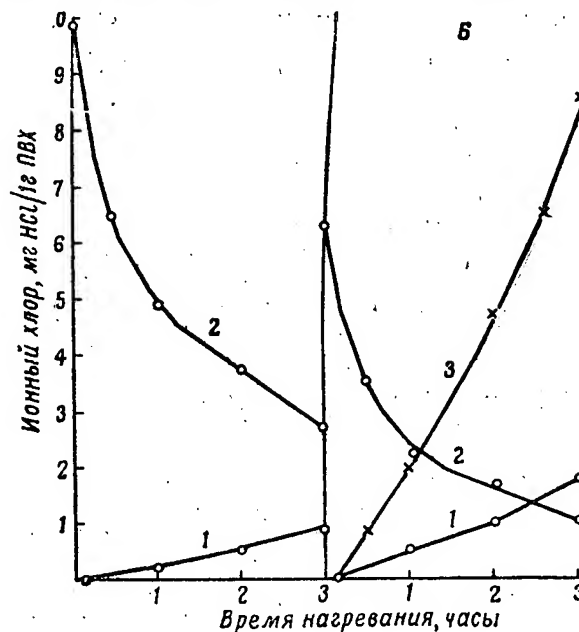


Рис. 3. Изменение концентрации ионного хлора при нагревании ПВХ в присутствии дихлорида дибутилола и оловоорганических стабилизаторов (А — диоктилмеркаптида дибутилола, Б — малеината дибутилола)

1 — скорость выделения из композиции соединений, содержащих ионный хлор (в пересчете на HCl), 2 — скорость изменения концентрации ионного хлора в композиции (в пересчете на HCl), 3 — ПВХ без стабилизатора.

полным дегидрохлорированием поливинилхлорида. Эти соединения являются слабыми акцепторами хлористого водорода: при 175° они могут присоединять его в количестве 1—2% (рис. 2 г). Высокая ингибирующая активность полимеров с системой сопряженных связей объясняется наличием большого количества неспаренных электронов, делокализованных по цепи сопряжения (10^{17} — 10^{19} парамагнитных частиц /г[2]), а также высокой степенью ненасыщенности указанных веществ.

Литература

1. Н. А. Рыбакова, Н. К. Тайкова, Е. Н. Зильберман, Труды по химии и химической технологии, 1959, вып. 4, Горький.
2. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.

Summary

From a study of the thermal degradation of polyvinylchloride in the presence of some organic and organoelement compounds, some features have been revealed of the inhibiting action of these compounds on thermal degradation processes. The inhibiting action of the stabilizers is not directly connected with their hydrogen chloride accepting properties.

The inhibiting action of the salts of organic acids, which are typical hydrogen chloride acceptors, depends upon the position of the metal component of the salt in the periodic table. The strongest inhibitors of the thermal degradation of polyvinylchloride are lead compounds. The compounds of barium and of its electron analog calcium have a weaker inhibiting effect, whereas the compounds of zinc and of its electron analog, cadmium, accelerate thermal degradation. Characteristic of typical hydrogen chloride acceptors is an increase in the chloride ion concentration of the polyvinylchloride — stabilizer system with increasing extent of thermal degradation of the polymer.

Organotin compounds are inhibitors in the thermal degradation of polyvinylchloride. They differ from typical hydrogen chloride acceptors in a decrease in the chloride ion concentration of the polyvinylchloride — organotin stabilizer following a slight increase in the initial stages.

Some organic compounds such as cyclic ketones, being anti-oxidants, inhibit the thermal degradation of polyvinylchloride. Their action is not associated with hydrogen chloride acceptance. No ionic or covalent chlorine is revealed on heating the polyvinylchloride — antioxidant system.

Ternary mixtures, containing the aforementioned three types of stabilizers, namely; hydrogen chloride acceptor, the organotin stabilizer and antioxidant, have been found highly efficient in the stabilization of polyvinylchloride.

Résumé

Au cours de la destruction thermique du chlorure de polyvinyle en présence des composés organiques et élémentoorganiques on a révélé les particularités qui sont reliées à l'action inhibitrice de ces composés sur le processus de décomposition thermique. L'action inhibitrice des stabilisateurs ne dépend pas directement de leur capacité d'accepter acide chlorhydrique.

L'action inhibitrice des sels d'acides organiques qui sont des accepteurs typiques d'hydrogène chloreux dépend de position du métal, qui entre en composition du sel, dans le système périodique des éléments. Des composés de plomb sont les forts inhibiteurs de la destruction thermique du chlorure de polyvinyle. Les composés de barium et de son analogue électronique, calcium, inhibent plus faiblement la destruction. Les composés de zinc et de son analogue électronique, cadmium, accélèrent la décomposition thermique. Les accepteurs typiques d'hydrogène chloreux sont caractérisés par l'élévation de la concentration du chlore ionique en composition: chlorure de polyvinyle et stabilisateur au fur et à mesure de l'approfondissement de destruction thermique du polymère.

Les composés d'étain organiques sont les inhibiteurs de destruction thermique du chlorure de polyvinyle. Ils se distinguent des accepteurs typiques d'hydrogène chloreux par ce qu'au stade initial de la destruction de polymère la concentration de chlore ionique en composition: chlorure de polyvinyle — stabilisateur organostannique augmente quelque peu et ensuite diminue.

Plusieurs composés organiques, notamment les cétones cycliques étant des antioxydants inhibent la destruction thermique du chlorure de polyvinyle. Leur action n'est pas liée à l'acceptation d'hydrogène chloreux. Au chauffage de la composition: chlorure de polyvinyle—antioxydant, le chlore ionique et covalent lié à l'antioxydant ne se révèle pas.

Pendant la stabilisation du chlorure de polyvinyle on trouve effective l'utilisation des mélanges triples contenant les trois types des stabilisateurs ci-dessus: l'accepteur d'hydrogène chloreux, le stabilisateur organostannique et l'antioxydant.

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-6-КАПРОЛАКТАМА
ВСЛЕДСТВИЕ ОБМЕННОЙ РЕАКЦИИ
МЕЖДУ АМИДНЫМИ СВЯЗАМИ**

О. Вихтерле, Э. Шитлер, П. Чепелик
(Чехословакия)

Препаративным и качественным изучением реакции переамидирования вне зависимости от проблемы полимеризации 6-капролактама занимались несколько авторов [1—4].

В нашей работе мы изучали кинетику переамидирования с особым учетом недавно описанного высокоактивного каталитического ускорения полимеризации 6-капролактама [5]. В качестве модельной реакции переамидирования мы выбрали деструкцию поли-6-капролактама, с равновесной статистической кривой распределения, растворенного в N,N-диэтилгексаметилендиамина. Можно предполагать, что при большой степени разбавления и при хорошем сольватирующем влиянии растворителя расщепление цепи произойдет с одинаковой степенью вероятности по месту любой амидной связи полимера и что в таком случае и у полимеров, подвергшихся расщеплению, сохранится тот же тип кривой распределения. Измерением вязкости раствора при помощи калибровочной кривой можно было косвенно проследить за ходом реакции переамидирования. Величина, обратная найденной степени полимеризации, указывает степень превращения при реакции переамидирования, так как при большом разбавлении можно практически пренебречь скоростью обратной реакции переамидирования, которая бы способствовала росту полимера.

Все измерения проводили при температуре 200° в специальном вискозиметре.

При контрольных опытах с чистыми сухими амидами было найдено, что в выбранных условиях опыта происходит лишь очень медленная деструкция (см. таблицу). Эту очень медленную реакцию можно, после сопоставления с остальными ре-

зультатами, приписать действию концевых групп полиамида. Прямой обменной реакции между амидными группами в отсутствие действия инициаторов так, как это предполагают Коршак и Фрунзе [6], по-видимому, вообще не происходит в этих условиях, или же она происходит в очень незначительной степени [7].

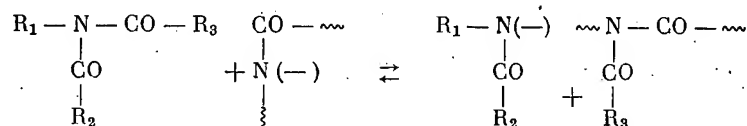
Деструкция полиамида с разной степенью полимеризации (\bar{P}) без прибавления инициатора

Время, час., мин.	\bar{P}	Время, час., мин.	\bar{P}	Время, час., мин.	\bar{P}
0	48,0	0	168,5	0	246,5
3 31	47,0	3 00	166,0	3 05	215,0
5 31	44,5	5 00	143,5	5 00	206,0
46 10	37,0	24 00	95,5	23 00	133,5

Для приближенного сравнения было проведено несколько опытов деструкции с гидролитически-конденсационными инициаторами. Адипиновая кислота и адипинат гексаметилендиаммония оказывают при концентрации карбоксильных групп 0,25 мол. % одинаковое влияние, что не соответствует их влиянию при полимеризации 6-капролактама [8] (рис. 1). Это указывает, что для переамидирования необходимо одновременное присутствие карбоксильных и аминогрупп или воды [7]. Более медленный ход реакции при использовании 6-аминокапроновой кислоты в такой же концентрации объясняется ее плохой растворимостью в растворе при температуре реакции и тем самым ее более низкой истинной концентрацией в системе. Быстрое снижение скорости реакции при использовании гексаметилендиаммонийадипината в концентрации 1 мол. % мы объясняем тем, что в течение реакции происходит конденсация адипината гексаметилендиаммония до гексаметиленадипамида. Возникающая при этом вода испаряется из раствора в свободный объем вискозиметра и тем самым теряется для дальнейшей реакции. По результатам все же можно судить, что реакция идет со скоростью того же порядка, как и гидролитически инициированная полимеризация 6-капролактама [9, 10].

Для полимеризации 6-капролактама, выполняемой в присутствии оснований, и, следовательно, для катализированного основаниями переамидирования полиамидов необходимо присутствие имидных групп в реакционной среде [5]. Возможно,

что реакция переамидирования происходит по месту этих групп по схеме:



Эта реакция, по-видимому, является очень быстрой и не зависит от типа соединения, содержащего имидную группу.

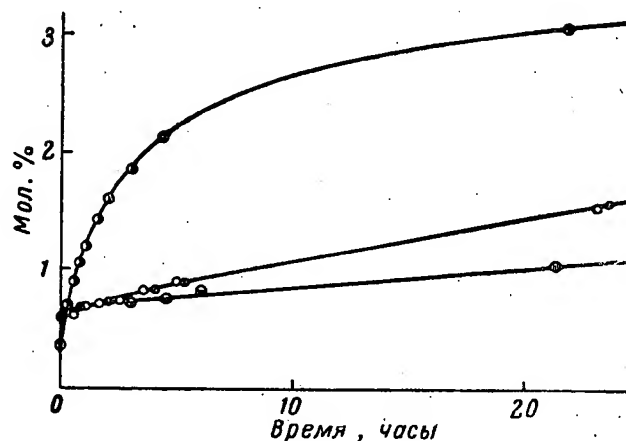


Рис. 1. Гидролитически-иницированное переамидирование поли-6-капролактама с начальной степенью полимеризации (\bar{P}), равной 164,8.

● — 0,25 мол. % 6-аминокапроновой кислоты; ● — 0,25 мол. % карбоксильных групп адипината гексаметиленаммония; ○ — 0,25 мол. % карбоксильных групп адипиновой кислоты; ○ — 1,0 мол. % карбоксильных групп адипината гексаметилендиамония ($\bar{P} = 434,8$).

В наших опытах мы использовали N,N,N',N'-тетраацетилгексаметилендиамин.

Скорость реакции переамидирования описывается уравнением:

$$-\frac{d[-CONH-]_P}{dt} = k_2 [-CONH-]_P \cdot [-CONH-]_R$$

где $[-CONH-]_P$ — концентрация внутренних амидных групп в полиамиде, $[-CONH-]_R$ — концентрация амидных групп в тетраацетилгексаметилендиаминах и k_2 — константа скорости реакции, величина которой зависит от концентрации.

натриевой соли 6-капролактама и имида. Правую часть уравнения можно считать при низкой степени превращения постоянной. После преобразований было установлено, что касательная к кривым степени превращения является непосредственным показателем активности катализатора в данный момент реакции (рис. 2).

Ход реакции переамидирования, катализированной системой натриевая соль 6-капролактама — имид, имеет для всех использованных концентраций каталитической системы одинаковый характер (рис. 3).

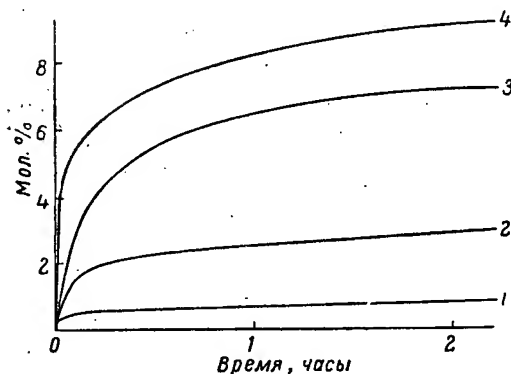


Рис. 2. Зависимость изменения степени превращения от времени при постоянном соотношении между функциональными группами имида и натриевой соли 6-капролактама, равном 1 : 1,18.

Концентрация натриевой соли 6-капролактама в мол. %: 1 — 0,0299; 2 — 0,0592; 3 — 0,1068; 4 — 0,2966.

При постоянной концентрации натриевой соли 6-капролактама скорость реакции в начальной стадии растет с ростом концентрации имида (рис. 4). Реакция замедляется тем значительнее, чем выше соотношение имид : натриевая соль 6-капролактама. Из этого можно судить о том, что в том же направлении уменьшается каталитическая активность (рис. 5).

Если концентрация имида остается постоянной, то ход кривых степени превращения изменяется при увеличении содержания натриевой соли 6-капролактама в согласии с предыдущими результатами (рис. 6). Начальная скорость реакции резко растет и при молярном соотношении натриевая соль 6-капролактама : имид, равном 4 : 1, достигает максимума. При дальнейшем повышении концентрации натриевой соли 6-капролактама эта скорость вновь падает (рис. 7). Так

как максимальная начальная скорость реакции достигается при простом соотношении между обеими составляющими катализатора, то мы предполагаем, что между ими́дом и натриевой

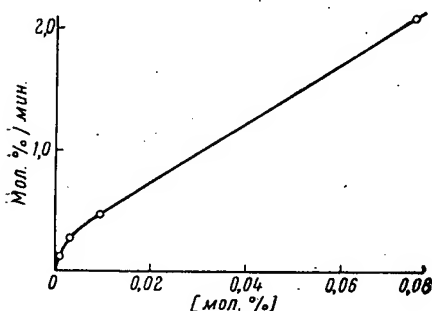


Рис. 3. Зависимость начальной скорости переамидирования от произведения концентраций натриевой соли 6-капролактама и ими́да при постоянном соотношении между обеими составляющими.

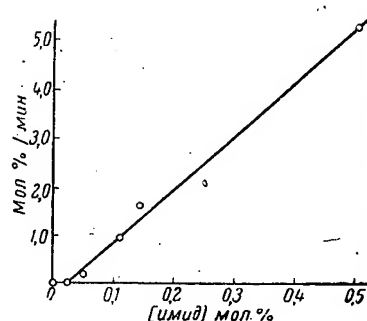


Рис. 4. Зависимость начальной скорости переамидирования от концентрации функциональных групп ими́да при постоянном содержании натриевой соли 6-капролактама, равном 0,2966 мол. %.

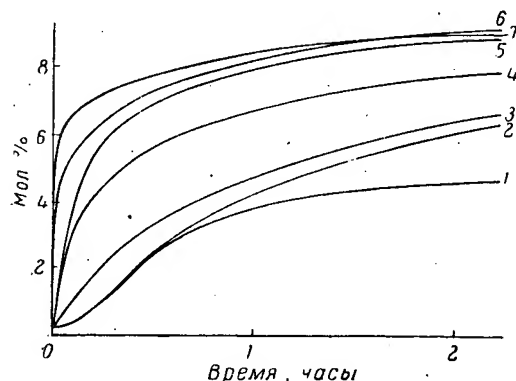


Рис. 5. Зависимость изменения степени превращения от времени при постоянной концентрации натриевой соли 6-капролактама, равной 0,2966 мол. %.

Концентрация групп ими́да (мол. %): 1 — 0; 2 — 0,0253; 3 — 0,0506; 4 — 0,112; 5 — 0,1448; 6 — 0,253; 7 — 0,506.

солью 6-капролактама происходит образование какого-то аддукта, который и является активным катализатором переамидирования. Натриевая соль 6-капролактама, присутствующая

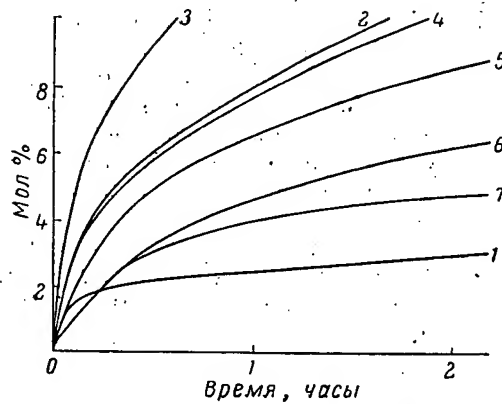


Рис. 6. Зависимость изменения степени превращения от времени при постоянной концентрации функциональных групп имида, равной 0,0506 мол.%.
Концентрация натриевой соли 6-капролактама (мол.%) в 1 — 0,0592; 2 — 0,0891; 3 — 0,1037; 4 — 0,1185; 5 — 0,2076; 6 — 0,2967; 7 — 0,4145.

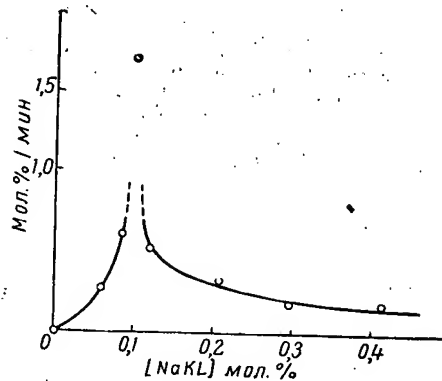


Рис. 7. Зависимость начальной скорости переамидирования от концентрации натриевой соли 6-капролактама при постоянной концентрации функциональных групп имида, равной 0,0506 мол. %:

в избытке, оказывает затем обратное влияние и вновь снижает начальную скорость реакции.

Из зависимости начальной скорости реакции от концентрации обеих составляющих катализатора следует вывод, что отчетливый максимум на кривой, показанной на рис. 7, должен сглаживаться с ростом содержания имида и, наконец, совсем исчезнуть. Вероятно, при более высокой абсолютной концентрации предполагаемого аддукта его каталитическое действие настолько усиливается, что максимум начальной скорости не появляется.

Полученные сведения могут быть использованы для регулирования хода полимеризации 6-капролактама в присутствии катализатора основного типа, особенно при ее технологическом использовании.

Литература

1. C. W. Ayers, J. Appl. Chem., 4, 444, 1954.
2. J. L. Yufiesta, J. G. Ramos, M. A. Lozano, Ann. real Soc. esp. Fiz. Quim., 54, B, 297, 1958.
3. J. G. Ramos, J. L. Yufiesta, M. A. Lozano, Ann. real Soc. esp. Fiz. Quim., 52, B, 735, 1955.
4. L. F. Beste, R. C. Houtz, J. Polymer Sci., 8, 395, 1952.
5. J. Sebenda, J. Kralicek, Coll. 23, 766, 1958.
6. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 675, 1954.
7. N. Ogata, Makromolek. Chem., 30, 212, 1959.
8. F. Wiloth, Makromolek. Chem., 15, 106, 1955.
9. F. Wiloth, Kolloid. Z., 143, 129, 1955.
10. P. F. Van Velden, G. M. Van der Want, P. Heikens, Ch. A., Kruissink, P. H. Hermans, A. J. Staverman, Rec. trav. chim., 74, 1376, 1955.

Summary

The course of the cross amidation reaction in the system polycaprolactam — low molecular amide has been followed by measuring changes in viscosity. Conversion curves were plotted from data on the fall in viscosity of a solution of the polyamide in the low molecular amide at the reaction temperature. Conventional reagents for the hydrolytic and catalytic polymerization of the caprolactam were employed as catalysts.

Résumé

Le déroulement de la réaction de trans-amidation dans le système polycaprolactame — amide à bas poids moléculaire a été étudié d'après la variation de viscosité. Conformément à la baisse de viscosité de la solution de polyamide dans l'amide à bas poids moléculaire à la température de réaction on a construit des courbes de conversion. Comme catalyseurs s'appliquaient les réagents utilisés habituellement pour la polymérisation hydrolytique et catalytique du caprolactame.

**НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОСТАТКОВ
КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ;
ВЛИЯНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРА**

М. Кучера, Й. Даникова, М. Елишек
(Чехословакия)

При полимеризации низкомолекулярных циклических полисилоксанов (декаметилциклопентасилоксана, октаметилциклотетрасилоксана, гексаметилциклотрисилоксана) в полимере остаются использованные катализаторы. Катализатор образует активные центры, которые очень неблагоприятно влияют на теплостойкость полидиметилсилоксана.

Если на полидиметилсилоксан или на продукт, приготовленный из него, влияет остаточное напряжение при высоких температурах, то «живые» активные центры в полимере надо обезвредить. Авторы, изучавшие этот вопрос, рекомендуют три пути:

1. промывание полимера [1,4],
2. нейтрализацию остатков катализаторов [2,3],
3. применение термолабильных катализаторов [4].

Мы занимались измерением теплостойкости полидиметилсилоксанов, полученных ионной полимеризацией и содержащих остатки катализаторов. Изучали деполимеризацию полидиметилсилоксана при температурах 150° и выше, в вакууме и на воздухе.

Полученные результаты и их обсуждение

Процессы деструкции, протекающие при нагревании полидиметилсилоксана до высоких температур, можно разделить приблизительно на две группы:

1. Деполимеризацию.

Наступает отщепление низкомолекулярных, обыкновенно циклических полисилоксанов D₃ и D₄. Деполимеризация является реакцией связей — Si—O — основного силоксанового скелета.

2. Реакции деструкции, сопровождаемые глубокими изменениями в структуре макромолекул полимера. Процессы деструкции являются реакциями углеводородных групп, связанных с Si.

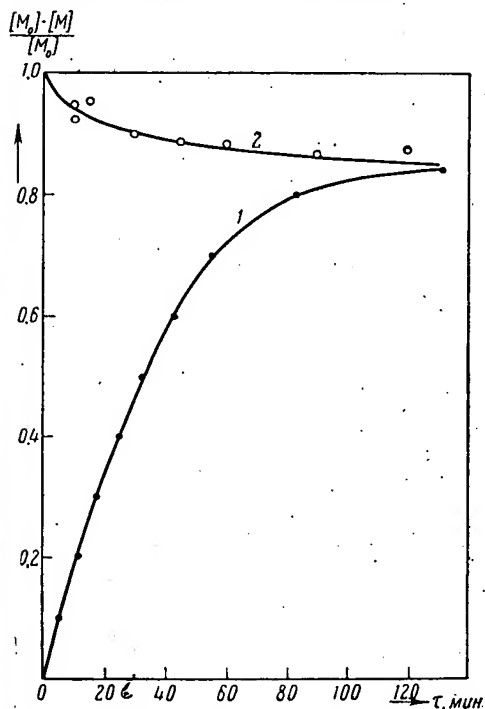


Рис. 1. Ход полимеризации тетрамера и деполимеризации полидиметилсилоксана. Температура 150°; 0,01% вес. КОН.

1 — полимеризация; 2 — деполимеризация.

1. Деполимеризация находится в тесной связи с полимеризацией [5, 6, 7, 8]. Полимеризация ок-

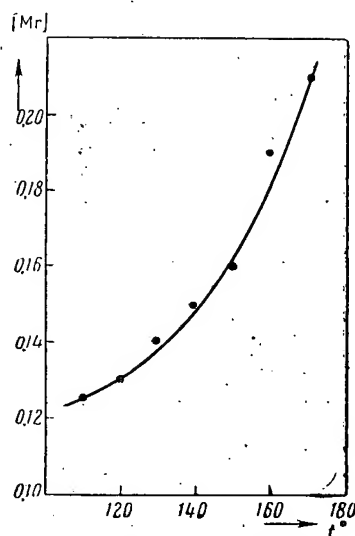


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации тетрамера от температуры.

таметилциклотетрасилоксана — равновесная. Ход обеих конкурирующих реакций изображен на рис. 1.

Зависимость равновесной концентрации тетрамера от температуры показывает рис. 2. Несмотря на то, что мы производили измерение при относительно низких температурах, можно заметить резкое понижение равновесной концентрации полидиметилсилоксана с температурой. При температурах выше 175° полидиметилсилоксан можно полностью деполимеризовать даже под атмосферным давлением. Отсасывая продукт реакции, можно достичь того же самого эффекта при температурах более низких.

Скорость деполимеризации зависит вообще от температуры и концентрации присутствующих в полидиметилсилоксане активных центров [5].

Из приведенного видно, что даже очень малое количество веществ, способных воздействовать на силоксановую связь, нарушает стойкость полидиметилсилоксана по отношению к деполимеризации.

Полидиметилсилоксан, практически не содержащий активных центров, очень стабилен, как доказал Льюис [9, 10].

При изучении кинетики полимеризации тетрамера [5—7] было установлено, что некоторые вещества способны нейтрализовать активные центры. Такими соединениями являются, например, кислоты.

Для оценки эффективности нейтрализации активных центров были измерены потери в весе полидиметилсилоксанов, нагревавшихся в присутствии воздуха до 270° . Рис. 3 показывает зависимость потерь в весе, измеренных при нагревании нейтрализованных образцов полидиметилсилоксана, от времени.

Нестабилизированный полимер деполимеризируется очень быстро, немного более стабильным является полидиметилсилоксан, в котором активные центры были нейтрализованы CO_2 , сравнительно малую потерю в весе дал полимер, стабилизированной бензойной кислотой. Измерение потерь в весе не достаточно для однозначного определения стабильности полидиметилсилоксана. Некоторые кривые на рис. 3 кончаются штриховой линией. Сплошной линией обозначены только те промежутки времени, в течение которых полимер оставался растворимым и изменением его молекулярного веса можно было пренебрегать. Штриховой линией обозначены отрезки, в которых молекулярный вес полимера значительно увеличивался вплоть до гелеобразования полимера. В предельном случае наступало полное окисление углеводородных заместителей у кремния; при этом был получен полимер стеклообразной структуры.

В инертной атмосфере или в вакууме нейтрализованные полимеры очень стабильны. На рис. 4 приведены результаты опытов со смесью полимеров. Полидиметилсилоксан, приготовленный при помощи KOH , был смешан с полимером, приготовленным при помощи H_2SO_4 , таким образом, чтобы их активные центры были нейтрализованы. Эту смесь нагревали под давлением 10^{-1} мм до температуры 350° . Деполимеризация была полностью подавлена.

2. Связи между отдельными атомами в углеводородных заместителях, связанных с кремнием, имеют характер, отличающийся от характера силоксановой связи. Однако небольшая поляриность связей $\text{C}-\text{H}$ вызывает их большую реакционно-

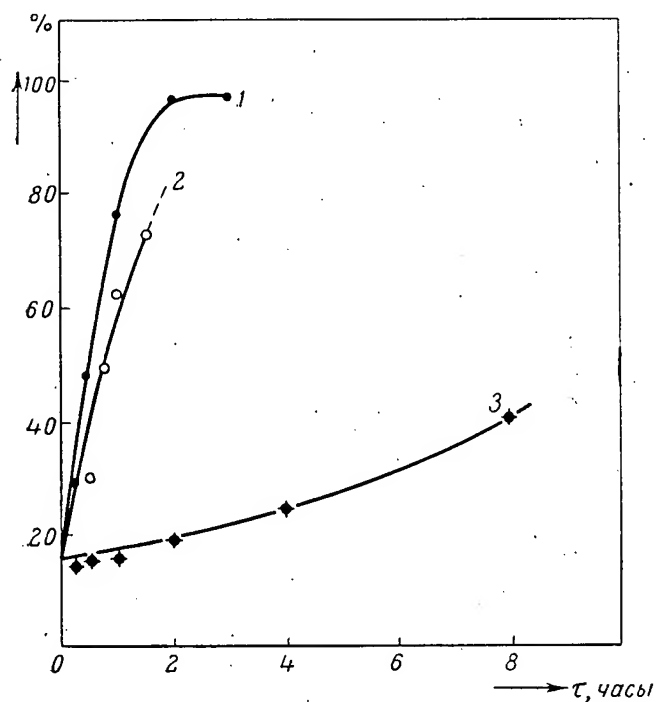


Рис. 3. Зависимость потери в весе от времени при деполимеризации полидиметилсилоксана. Температура 270° , толщина слоя полимера 1 мм, концентрация активных центров в полимере 1,75 моль/кг.

1 — нестабилизированный; 2 — стабилизированный CO_2
3 — стабилизированный 5 вес.% бензойной кислоты.

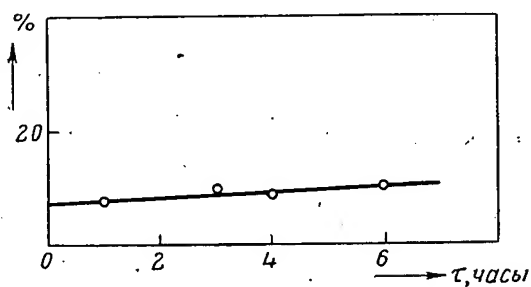


Рис. 4. Зависимость потери в весе нейтрализованного (H_2SO_4) полидиметилсилоксана от времени.

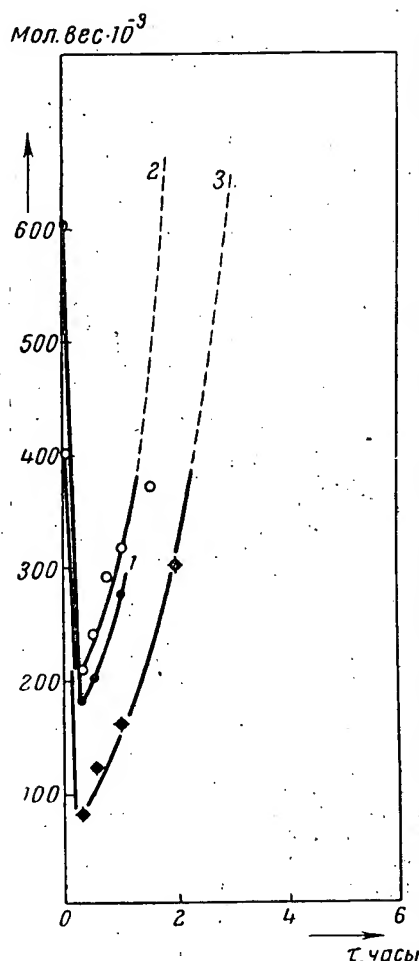


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса полидиметилсилоксана от времени.

1 — стабилизированный трихлоруксусной кислотой; 2 — стабилизированный дихлоруксусной кислотой; 3 — стабилизированный монохлоруксусной кислотой.

ного веса от времени у полидиметилсилоксана, стабилизированного бензойной кислотой, почти не изменяется.

После достижения минимума молекулярные веса измеряемых полимеров снова резко увеличиваются (рис. 5). Повыше-

способность при контакте с радикалами. В среде, образующей радикалы, наступают глубокие перемены в строении заместителей; в присутствии кислорода настает их частичное и потом совершенное окисление. Изменение структуры углеводородных групп ведет в большинстве случаев к изменению структуры макромолекул полидиметилсилоксана. Первоначально линейная макромолекула разветвляется.

Деструкцию полидиметилсилоксанов на воздухе изучали несколько авторов [11, 12]. Нами были исследованы изменения полимера, наступающие во время деструкции. В качестве наиболее интересного фактора было выбрано определение структуры полидиметилсилоксана, которое могло быть изучено сравнительно легко измерением молекулярных весов.

Рис. 5 показывает зависимость изменений молекулярных весов различных стабилизированных полидиметилсилоксанов от времени при нагревании на воздухе при температуре 270°.

У нестабилизированного полидиметилсилоксана впервые наблюдалось очень резкое понижение молекулярных весов. Это, по-видимому, вызвано гидролизом силоксановых связей под действием катализатора и примесей, остающихся в полимере. Зависимость молекуляр-

ние молекулярных весов вызвано окислением метильных групп и образованием разветвленной или сетчатой структуры. Скорость окисления определена угловым коэффициентом кривых (рис. 5), изображающих зависимость молекулярного веса от времени. Эта скорость после минимума одинакова у полимеров, стабилизированных двуокисью углерода, бензойной

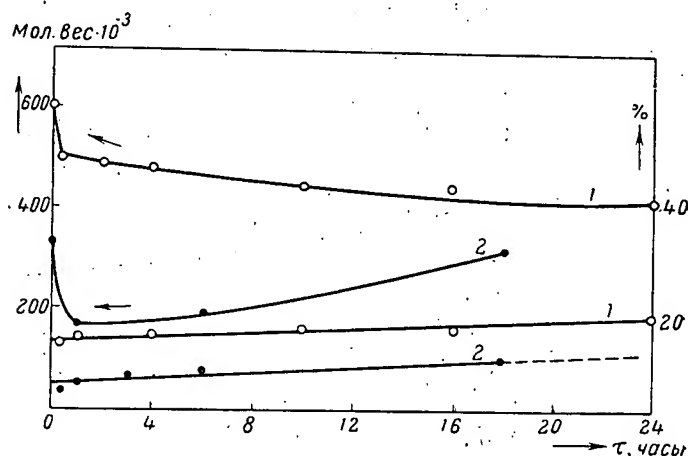


Рис. 6. Стабилизация при помощи $Al(OH)_3$. Зависимость потерь в весе и молекулярного веса стабилизированного полидиметилсилоксана от времени.

1 — полимер (16% тетрамера), содержащий 1,75 ммоль/кг силанольных активных центров (катализатор KOH); 2 — полимер (5% тетрамера), содержащий приблизительно 5 ммоль/кг силанольных активных центров (катализатор H_2SO_4).

кислотой и у нестабилизированного полимера. Никакой из этих «стабилизаторов» не дает наименьшего антиокислительного эффекта.

Необыкновенно быстрые изменения структуры полидиметилсилоксана были установлены у смесей полимеров (полимер, приготовленный при помощи KOH , был смешан с полимером, приготовленным при помощи H_2SO_4 , таким образом, чтобы активные центры были как раз нейтрализованы). Окисление этого образца наступает так быстро, что через час при 270° полимер полностью нерастворим. Через 2 часа полимер своим внешним видом и свойствами был похож на хрупкое стекло (это указывает на полное окисление заместителей у Si).

Было установлено, что скорость окисления является функцией постоянной диссоциации кислоты, примененной для нейтрализации. На рис. 5 показаны изменения молекулярных

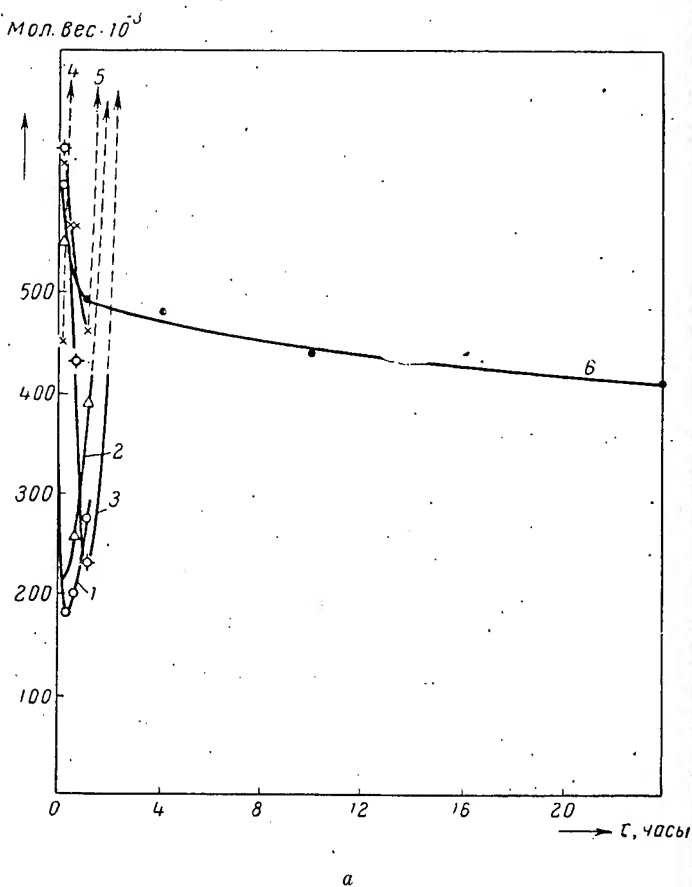


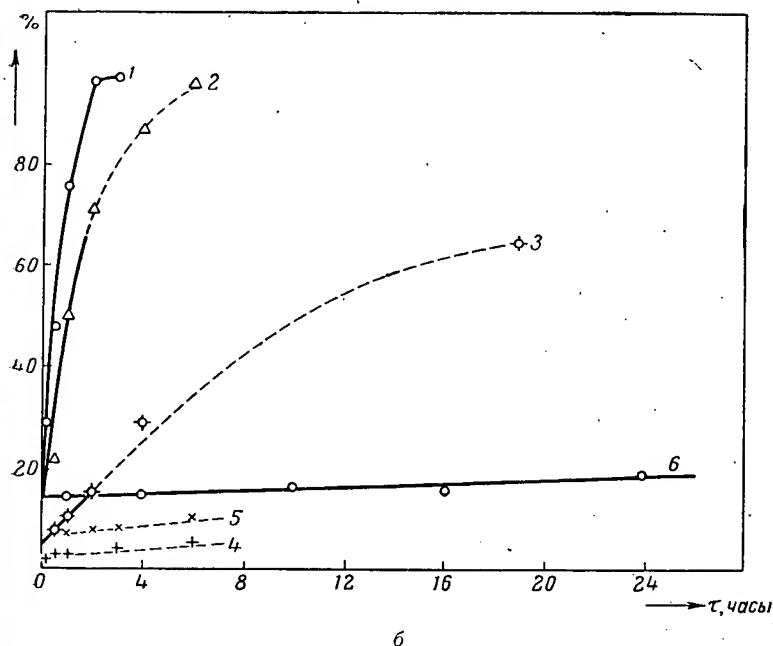
Рис. 7 а, б. Зависимость молекулярного веса (а) и потерь в весе (б) полимеров от времени. 1 — полимер (16% тетрамера) нестабилизированный, содержащий 1,75 ммоль/кг кислоты; 2 — полимер (16% тетрамера) нестабилизированный, содержащий 1,75 ммоль/кг кислоты Республики; 3 — полимер ICI торговой марки E-300; 4 — полимер фирмы Вакер, стабилизированный; 5 — полимер фирмы Вакер, стабилизированный; 6 — полимер фирмы Вакер, стабилизированный.

весов в зависимости от времени у образцов полидиметилсилоксана, стабилизированного хлоруксусными кислотами.

Кажется, что следы кислот, которые остались после нейтрализации свободными, очень активно участвуют в катионном катализе окисления углеводородных групп. Очень хорошие

результаты были достигнуты при нейтрализации активных центров в полидиметилсилоксане при помощи амфотерных гидроокисей типа $\text{Al}(\text{OH})_3$. Рис. 6 показывает потери в весе и изменения молекулярных весов в зависимости от времени у полидиметилсилоксана со щелочными и кислотными активными центрами (оба полимера стабилизированы при помощи $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Рис. 7 показывает зависимость изменений молекулярных весов от времени и потери в весе различных полидиметилсилоксанов.



(6) различных образцов полидиметилсилоксана от времени силанольных активных центров; 2 — полимер из Германской Демократической торговой марки «Silikonkautschukpolymer»; 5 — полимер СКТ; 6 — полимер 1, стабилизированный $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Литература

1. И. К. Ставицкий с сотр., доклад на конференции по кремний-органическим соединениям, Ленинград, СССР, 1958.
2. R. C. Osthoff, A. M. В u e s c h e, W. T. G r u b b, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4659, 1954.

3. M. Kučera, M. Jelinek, Чехосл. пат., 92153, 1958.
4. W. Hammesfahr, R. L. Hatch, пат. США 2, 834753, Chem. Abstr., 53, 14580, 1959.
5. N. Kirk, пат. США 2883 272; Chem. Abstr., 53, 12739, 1959.
6. M. Kučera, Диссертация НИИМХ, Брно, 1959.
7. M. Kučera, M. Jelinek, Collect. Czechosl., в печати, 1960.
8. M. Kučera, Coll. Czechosl., в печати, 1960.
9. K. Vesely, M. Kučera, доклад на симпозиуме по макромолекулам, Висбаден, 1959.
10. Ch., W., Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1958.
11. Ch., W., Lewis, J. Polymer Sci., 37, 425, 1959.
12. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Хим. пром-сть, 329, 1955.
13. L. C. Scala, W. M. Hicham, Industr. Engng. Chem., 50, 1583, 1958.

Summary

It has been known that the thermal stability of polydimethylsiloxane is adversely affected by the presence in the siloxane polymer of active chain ends (i. e. by residual catalyst). The presence of catalyst causes the degradation reactions to proceed through ionic mechanism (as opposed to the free-radical mechanism typical of the degradation of the «pure» polymer). Since ionic reactions take place at temperatures at least 100°C below those of free-radical reactions, the thermal stability is thus strongly impaired.

Degradation reactions occurring in polydimethylsiloxane when exposed to elevated temperatures fall roughly into two groups: 1. depolymerization, i. e. the reaction involving the cleavage of the siloxane links and 2. degradation proper resulting in deep chemical changes in the chemical structure of the polymer (i. e. reactions involving carbon substituents on the Si-atom, their splitting-off, oxidation, etc).

Depolymerization of polydimethylsiloxane at temperatures of 150°C and higher has been studied in vacuo and in air. The rate of depolymerization was followed quantitatively by means of weight losses; changes in the molecular weight indicated changes in the structure of the polymer.

The dependence of the rate of depolymerization of polydimethylsiloxane on the catalyst (KOH) concentration in the polymer has been measured. It has been found that the residual basic catalyst can be neutralized by acids. The neutralized polymer is characterized by a high resistance to depolymerization. The kind of acid used for the neutralization of the polymer has a strong influence on the resistance of substituents toward high

temperature and oxidative atmosphere. Phenol, benzoic acid, H_2SO_4 and H_3PO_4 suppress the depolymerization almost entirely, but strong mineral acids decrease considerably the resistance of substituents toward oxidation.

It has been found that very advantageous stabilizing properties are displayed by hydroxides of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ type. The amphoteric nature of these hydroxides makes them suitable for stabilization of polydimethylsiloxane produced by anionic as well as by cationic polymerization.

Résumé

On sait que la stabilité thermique du polydiméthylsiloxane est influencée négativement par les fins actives de la macromolécule du siloxane (les résidus du catalyseur avec lequel on a effectué la polymérisation). Sous l'action du catalyseur les réactions destructives qui s'effectuent dans le polymère «pur» par le mécanisme radicalair prennent plutôt l'aspect des réactions ioniques. Puisque les réactions ioniques s'effectuent aux températures d'au moins 100°C plus basses que les réactions radicalaires, la stabilité thermique du polymère diminue rapidement.

Les réactions destructives qui ont lieu pendant le chauffage du polydiméthylsiloxane aux hautes températures peuvent être divisées en deux groupes: la dépolymérisation (c'est-à-dire la réaction de la liaison siloxanique) et la réaction destructive propre, qui a pour conséquence des changements profonds dans la structure de la macromolécule du polymère (c'est-à-dire la réaction des substituants hydrocarbures du Si — leurs fissions ou oxydation).

On a étudié la dépolymérisation du polydiméthylsiloxane aux températures de 150°C et plus hautes, dans le vide et à l'air. La vitesse de la dépolymérisation a été mesurée quantitativement par les pertes en poids, les changements du poids moléculaires ont été employés comme le critère des changements de la structure du polymère.

On a mesuré la dépendance de la vitesse de la dépolymérisation du polydiméthylsiloxane sur la concentration du catalyseur (KOH) dans le polymère. On a trouvé qu'on peut neutraliser les résidus du catalyseur alcalin avec des acides. Le polymère neutralisé possède une excellente résistance contre la dépolymérisation. L'acide utilisé pour la neutralisation a une grande in-

fluence sur la résistance des substituants contre l'influence des températures élevées ou de l'atmosphère oxydative. Le phénol, l'acide benzoïque, H_2SO_4 , H_3PO_4 arrêtent la dépolymérisation pratiquement entièrement, mais les acides minéraux forts diminuent la résistance des substituants à l'oxydation.

On a trouvé que les hydroxydes du type $Al(OH)_3$ ont un effet stabilisateur très avantageux. Le caractère amphotère de ces hydroxydes permet de stabiliser le polydiméthylsiloxane préparé par la polymérisation anionique ou cationique.

La stabilité thermique du polydiméthylsiloxane stabilisé avec $Al(OH)_3$ a été comparée avec celle du polymère préparé avec H_2SO_4 qui a été décomposé après la polymérisation par chauffage aux températures élevées.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 5 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭФИРОВ.
ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКТИВНЫХ РЕАКЦИЙ
ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

И. Гэмари, О. Млейнек, Я. Штимель
(Чехословакия)

Проблема реакций деструкции конденсационных полимеров изучена до сих пор гораздо меньше, чем у остальных типов макромолекулярных соединений. Работы, опубликованные в области полиэфиров, касаются главным образом термической и фотохимической деструкции [1—6, см. ссылки в 7 и 8].

Наш доклад является частью первого отдела обширной работы, посвященной термоокислительной и термической деструкции полиэфиров и алкидных смол. Целью этой работы было получение данных о химических реакциях, происходящих в полиэфирах под влиянием повышенной температуры и кислорода.

В этой части мы приводим заключения и результаты, следующие из анализа летучих продуктов термоокислительной деструкции четырех типов линейных полиэфиров: гликольфталата, гликольмалеината, гликольадипината и гликольсебацината. Образцы этих полиэфиров подвергали влиянию температуры, равной 200, 250 и 300°, в постоянном потоке воздуха, в интервалах между 4 и 200 часами. Опыты проводили в аппаратуре, изготовленной специально для этой цели. Летучие продукты, образующиеся в течение деструкции, улавливали в четырех ступенях:

- I. Соединения, конденсирующиеся до $+15^{\circ}$.
- II. Соединения, конденсирующиеся до -70° .
- III. Двуокись углерода, образующаяся в процессе деструкции.
- IV. Окись углерода, обнаруживаемая после окисления до двуокиси углерода.

После каждого опыта определяли потери в весе образца.

Продукты деструкции первых двух ступеней после их объединения анализировались методом хроматографии на бумаге. Кроме того, титрованием определяли количество двуокиси углерода, окиси углерода и воды, образовавшихся в течение деструкции. Хроматографический анализ включал качественную идентификацию и количественное определение: монокарбоновых и дикарбоновых кислот в форме их этиламиновых солей, карбонильных соединений в форме 2,4-динитрофенилгидразонов, и этиленгликоля. Количественный анализ был выполнен при помощи специально модифицированного регистрирующего микрофотометра измерением светопропускаемости фотографических негативов хроматограмм. Подробное описание приготовления и стандартизации образцов, примененной экспериментальной техники, а также и аналитических методов и их результатов будут опубликованы отдельно.

Результаты

Было установлено, что в течение термоокислительной деструкции из всех изученных типов полиэфиров выделяются мономерные составные части (этиленгликоль и соответствующие кислоты, или же их ангидриды), формальдегид, уксусный альдегид, муравьиная кислота, уксусная кислота, двуокись углерода, окись углерода и вода. Кроме этих веществ в продуктах деструкции всех четырех типов полиэфиров были обнаружены соединения, содержащие несколько функциональных групп, а именно, CO, OH, COOH в различных комбинациях (оксисальдегиды, окисикислоты, альдегидокислоты и др.), но эти вещества не были точно идентифицированы.

Кроме того в продуктах деструкции гликольадипината и гликольсебацината были обнаружены кислоты и альдегиды C_3-C_6 . Специфическими продуктами распада является циклопентанон у гликольадипината, бензойная кислота у гликольфталата и соединения, имеющие высшее число атомов углерода и содержащие несколько функциональных групп у гликольсебацината.

Качественный состав продуктов деструкции лишь немного изменяется с изменением температуры и продолжительности опыта. При всех примененных температурах и для всех интервалов времени было обнаружено присутствие большинства вышеприведенных продуктов деструкции. Отклонения от этого правила сказываются в том, что некоторые вещества образуются лишь при более низких, или только при высших температурах, или же при всех используемых температурах, но только на начальных стадиях деструкции. Первый случай представлен циклопентаном, образующимся из гликольадипи-

ната только при 300°. Также альдегиды C_3-C_6 образуются из гликольсебацата лишь при температурах 200 и 250°. С другой стороны, был обнаружен этиленгликоль у всех образцов, с исключением гликольфталата, преимущественно в течение первых интервалов времени при всех температурах.

Различие между отдельными типами полиэфиров обнаруживается более отчетливо при оценке количеств уловленных продуктов деструкции в зависимости от времени и температуры. С количественной точки зрения, основными продуктами деструкции являются мономеры, двуокись углерода, окись углерода и вода. Зависимость их количества от времени и зависимость потери веса от времени для всех температур изображены на рис. 1. Содержание воды в продуктах деструкции мы определяли количественно лишь при 300° в течение 4 часов. Результаты, полученные для всех полиэфиров приведены в табл. 1.

Количество воды, образовавшейся при деструкции

Полиэфир	Вода, % от загрузки	Вода, % от суммы продуктов деструкции
Гликольфталат	2,47	6,65
Гликольмалеинат	3,19	9,26
Гликольадипинат	6,79	22,84
Гликольсебацат	7,95	14,72

Как заметно из кривых, максимальное количество уловленных дикарбоновых кислот достигает в случае фталевой кислоты 550 ммоль/моль фталевой кислоты, присутствующей в исходном образце. Максимальные количества для остальных дикарбоновых кислот значительно меньше, но и в этих случаях они составляют десятки ммоль/моль. Что касается этиленгликоля, то он был определен в продуктах деструкции гликольфталата в количестве, приблизительно, отвечающем фталевой кислоте, а у остальных образцов содержание его было больше количества соответствующих кислот. Двуокись углерода и окись углерода здесь приведены в процентах от загрузки. Их количества меняются в сравнительно широких пределах в зависимости от типа полиэфира, времени и температуры. Количество остальных продуктов деструкции значительно меньше. Их количества по отдельным типам исходных полиэфиров особенно не отличаются. Количества уксусной и муравьиной кислот не превышают 2%, а количества высших кислот достигают 0,5% от

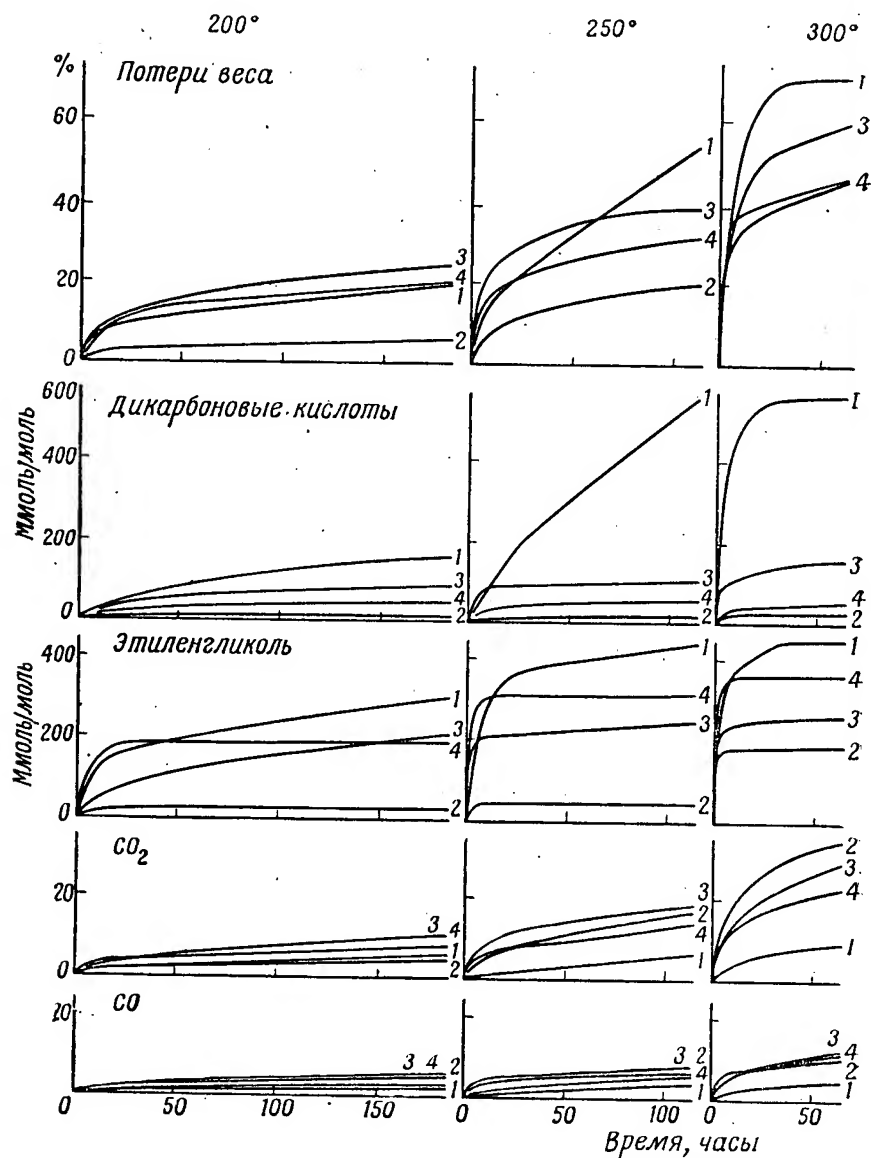


Рис. 4. Потери веса и выходы главных продуктов деструкции в зависимости от времени.

1 — гликольфталат, 2 — гликольмалонат, 3 — гликолядипонат, 4 — гликольсебацинат

загрузки исходного образца. Альдегиды присутствуют в количествах меньших еще на один или два порядка величин.

Следует отметить, что количественному анализу не подвергали все вещества, уловленные в течение опытов. Кроме количественно анализированных и качественно по типам идентифицированных соединений не исключается присутствие веществ неизвестного состава. Но их количество ни в коем случае не является существенным.

Обсуждение и выводы

Обзор экспериментальных результатов показывает, что во всех типах изученных полиэфиров в течение термоокислительной деструкции протекают реакции, ведущие к образованию мономеров, и реакции, вследствие которых структурные единицы оригинальной макромолекулы превращаются в ряд соединений различного химического характера. Что касается кислотной составной части полиэфиров, то она в случае гликольфталата превращается без изменения (как фталевый ангидрид) в продукты деструкции. Декарбоксилирование замечалось лишь при 300° в небольшой степени. В связи с этим, количества уловленной двуокиси углерода у гликольфталата существенно меньше, чем у остальных типов полиэфиров. В сравнении с гликольфталатом они дают сравнительно мало мономерных дикарбоновых кислот. Потери веса, двуокись углерода, вода и наличие тех веществ, которые не встречаются у фталата (кислоты и альдегиды C_3-C_6), ясно доказывают, что структурные единицы адипиновой и себационовой кислот постепенно превращаются в вещества, имеющие низшее число атомов углерода. В меньшем количестве освобождается малеиновая кислота (малеиновый ангидрид), что понятно ввиду возможности реакций полимеризации. Сравнительно небольшие количества воды, образующиеся в процессе деструкции, показывают, что значительная часть двуокиси углерода образуется вследствие декарбоксилирования.

Механизм возникновения отдельных продуктов деструкции можно частично объяснить на основании уже опубликованных данных. Для возникновения мономерных кислот принимались во внимание постепенные реакции по месту эфирной связи — гидролиз, ацидолиз, этерификация [2, 9, 10], а также радикальный механизм, предложенный для термической деструкции полиэтилентерефталата [2]. Для образования ангидридов учитывается также реакция концевых кислотных групп, которая ведет к одновременному освобождению гидроксильной группы [9, 11]. Аналогично можно объяснить образование гликоля гидролизом и переэтерификацией гликольных звеньев [10].

Мы предполагаем, что преобладающими реакциями образования мономеров являются вышеприведенные последовательные реакции. Количество мономеров зависит от возможности их освобождения вследствие реакции по месту эфирной связи. В начальной стадии деструкции предпосылки для этих реакций являются лучшими, чем в более поздних стадиях. В первых, постепенном окислительном структурировании понижается вероятность контакта реакционноспособных групп, во вторых, химическими изменениями в структурных звеньях полиэфиров понижается вероятность образования мономера вследствие реакций, происходящих по месту эфирной связи. На основании этих соображений можно объяснить тот факт, что преимущественное количество уловленных мономеров возникает в начальной стадии. Двуокись углерода и вода являются конечными продуктами окислительных реакций временно образующихся низкомолекулярных промежуточных продуктов (альдегиды, кислоты, полифункциональные соединения). Кроме того, двуокись углерода образуется также вследствие декарбоксилирования дикарбоновых кислот или же карбоксильных групп, образующихся в процессе термоокислительной деструкции.

Окись углерода может образоваться декарбонилированием временно образовавшихся кетонов. Наибольшие количества окиси углерода были обнаружены у гликольадипината и гликольсебацината; это свидетельствует о том, что в углеводородной цепи этих кислот находятся кетогруппы. Можно также предполагать декарбонилирование низкомолекулярных промежуточных продуктов типа альдегидокислот (например глиоксалево́й кислоты). В случае гликольадипината мы можем считать с механизмом, аналогичным с механизмом, предложенным для термической деструкции гексиметиленадипинамида, для которого одновременно образуется циклопентанон [12].

Низшие альдегиды и кислоты (формальдегид, ацетальдегид, муравьиная и уксусная кислоты) являются продуктами окислительных реакций, преимущественно структурных звеньев гликоля. Для возникновения высших альдегидов и кислот (C_3-C_6) из углеводородной цепи адипиновой и себациновой кислот можно применить механизмы, известные для окисления углеводов [7].

В заключение можно сказать, что механизм термоокислительной деструкции включает, с одной стороны, последовательные реакции, ведущие к возникновению свободных концевых групп и мономеров, с другой стороны — радикальные реакции, продуктами которых являются главным образом окисленные соединения структурных звеньев полиэфиров.

Литература

1. A. H. Pohl, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5660, 1951.
2. J. Marshall, A. Todd, Trans. Faraday Soc., 49, 67, 1953.
3. S. A. Lee, L. H. Brown, L. J. Tyler, M. J. Hunter, Industr. Engng Chem., 49, 1903, 1957.
4. D. A. Anderson, E. S. Freeman, J. Appl. Polymer Sci., 1, 192, 1959.
5. C. D. Miller, Industr. Engng Chem., 50, 125, 1958.
6. J. Voigt, Makromolek. Chem., 27, 80, 1958.
7. N. Grassie, Chemistry of High Polymer Degradation Processes, London, Butterworths Scientific Publications, 1956.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфирсы, Москва, Изд. АН СССР, 1958.
9. E. B. Fitzgerald, ASTM Bull., N. 207, 65, 1955.
10. В. В. Коршак, Успехи химии, 21, 121, 1952.
11. Е. Е. Школьман, Н. М. Ворошилова, Ж. прикл. химии, 29, 1122, 1956.
12. B. G. Achhammer, F. W. Reinhart, G. M. Kline, J. Appl. Chem., 1, 301, 1951.

Summary

This report is part of an extensive investigation on thermal and thermooxidative degradation. The results are discussed of an analysis of the products formed during degradation of the glycol esters of phthalic, maleic, adipic and sebacic acids. The experiments were carried out in an apparatus especially devised for this purpose. The specimens were subjected to heat treatment at 200, 250 and 300° in a current of air for periods varying between 4 and 200 hours. The degradation products were selectively trapped and analyzed by classical methods and by paper chromatography. Some of the degradation products were determined quantitatively, whereas others only qualitatively.

Among the degradation products of all types of the polyesters studied were found the monomers, formaldehyde, acetaldehyde; formic and acetic acids, carbon dioxide, carbon monoxide, water and compounds of the type of oxyaldehydes, oxyacids, and aldol-acids, which were not identified closer. Furthermore among the degradation products of glycol adipate and glycol sebacate acids and aldehydes were found with three and more carbon atoms to the molecule. Benzoic acid is a specific product of the degradation of glycolphthalate, as well as cyclopentanone of glycol adipate. The qualitative composition of the degradation products changes little with change in temperature and duration of the experiment. The change in quantity with these factors is

greater. From the quantitative standpoint the main degradation products are the monomers, carbon dioxide, carbon monoxide and water.

A mechanism for the degradation is proposed which includes consecutive reactions (hydrolysis, esterification and reesterification) leading to the formation of free end groups and monomers on the one hand, and radical reactions of which the products are mainly oxidized substances of the structural units of the polymer, on the other.

Résumé

Le rapport présente une partie du grand travail de recherche concernant la destruction thermique et thermo-oxydante. Dans le rapport sont examinés les résultats d'analyse des produits formés pendant la destruction des polyesters de glycol avec les acides phtalique, maléique, adipique, et sébacique. L'appareillage spécialement construit pour ce but était employé dans le travail. Les échantillons étaient soumis au chauffage à 200, 250 et 300°C. au courant d'air par intervalles entre 4 et 200 heures. Les produits de destruction étaient saisis sélectivement et analysés par les méthodes de chromatographie de papier. Une partie des produits de destruction était définie quantitativement, tandis qu'une autre partie n'était définie que qualitativement.

On a déterminé que dans les produits de destruction de tous les types des polyesters étudiés sont trouvés des monomères initiaux, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide formique, le dioxyde de carbone, l'oxyde de carbone, l'eau et les composés du type d'oxyaldéhydes, oxyacides et acides aldéhydiques, qui n'ont pas été identifiés exactement. Parmi les produits de destruction de glycoladipate et glycolsébacate on a encore trouvé des acides et des aldéhydes comportant C₃ et au-dessus. L'acide benzoïque est un produit spécifique de destruction de glycolphtalate de même que le cyclopentanone est un produit spécifique de destruction de glycoladipate. La composition qualitative des produits de destruction ne dépend que peu de la variation de température et de durée de l'essai. La composition quantitative des produits de destruction varie dans la plus grande mesure suivant la température et le temps. Du point de vue quantitatif les mo-

nomères, le dioxyde de carbone, l'oxyde de carbone et l'eau présentent les produits essentiels de destruction.

On présume l'existence du mécanisme de destruction, qui comprend d'une part, les réactions successives (hydrolyse, estérification et transestérification) aboutissant à la naissance des groupes terminaux libres et monomères et d'autre part, les réactions radicales dont les produits sont essentiellement représentés par des substances oxygénées à partir des motifs structuraux des polyesters.

О ДЕСТРУКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*М. Б. Нейман, Б. М. Коварская,
Л. И. Голубенкова, А. С. Стрижкова,
И. И. Леваитовский, М. С. Акутин*
(СССР)

Работы по исследованию процесса термической и окислительной деструкции полимеров изложены в монографиях Грасси [1] и Еллинека [2].

В большинстве работ принимают, что термическая и окислительная деструкции у полимеров являются радикальноцепными реакциями. В противоположность полимерным продуктам, термический и окислительный распад конденсационных смол почти не исследовался, несмотря на то, что они до настоящего времени широко применяются в промышленности.

Так как перед промышленностью пластмасс стоит задача повышения теплостойкости, температуры переработки и эксплуатации полимеров, то необходимо изыскивать эффективные стабилизаторы и антиокислители для этих материалов.

В настоящей работе исследовали процесс термической и окислительной деструкции эпоксидных смол, полистирола и др.

О кинетике процесса термической деструкции эпоксидных смол судили по повышению давления в системе во времени, вызываемому выделяющимися газами. Газы, получающиеся при деструкции, собирали в предварительно вакуумированную ловушку, где их вымораживали жидким азотом.

При исследовании деструкции исходных эпоксидных смол, полученных на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана, марок ЭД-6 и ЭД-15 (молекулярный вес 500 и 2000) оказалось, что при сравнительно низких температурах (200—250°) из смолы медленно выделяется небольшое количество газообразных продуктов и отгоняется прозрачная бесцветная жидкость. При более высоких температурах скорость образования и количество газообразных продуктов резко возрастают, а отгоняющаяся

жидкость окрашивается в желтый и коричневый цвет. Количество неплавкого и нерастворимого остатка уменьшается по мере повышения температуры. Соответственно этому постепенно возрастает количество отгоняющейся жидкости.

В случае деструкции отвержденных смол даже при низких температурах (250°) жидкость окрашена в темный цвет.

Кривые повышения давления газов при разных температурах для смол в исходном и отвержденном состоянии приведены на рис. 1а, б, в. Из рис. 1, а видно, что процесс деструкции эпоксидных смол начинается при $240-250^{\circ}$. Для смолы, отвержденной малеиновым ангидридом (рис. 1, в), этот процесс начинается при более высоких температурах.

Максимальная скорость деструкции (W) возрастает с температурой по закону Аррениуса:

$$W = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Эффективная энергия активации (E) термического распада оказалась равной для смолы ЭД-6 — 34 ккал/моль , для ЭД-15 — 18 ккал/моль , для смолы ЭД-6, отвержденной 7% полиэтиленполиамином, — 27 ккал/моль и для смолы, отвержденной 30% малеинового ангидрида, — 30 ккал/моль .

Низкие значения энергии активации свидетельствуют о том, что деструкция не является простым мономолекулярным процессом, а происходит по сложному, вероятно радикально-цепному механизму.

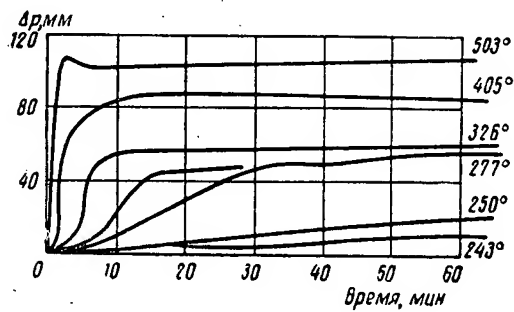
Состав газообразных продуктов, полученных при деструкции смол при температуре 405° и определенных хроматографически, приведен в таблице.

При термической деструкции лишь 2—5% эпоксидной смолы превращается в газообразные продукты. Из таблицы видно, что лишь окись углерода, метан и пропилен присутствуют в продуктах деструкции в значительных количествах. В продуктах деструкции смолы, отвержденной 30% малеинового ангидрида, обнаружено большое содержание углекислого газа.

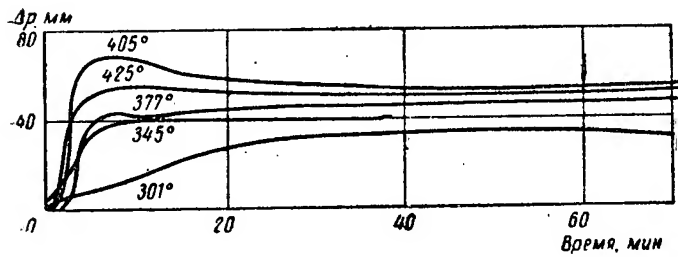
В вымороженных продуктах термической деструкции эпоксидной смолы полярографическим и химическим методами были обнаружены формальдегид, ацетальдегид и вода.

Незначительное количество вымороженной жидкости показывает, что не более 15% исходной смолы превращается в газы, воду и альдегиды, остальная часть переходит в жидкие продукты и твердый нерастворимый остаток.

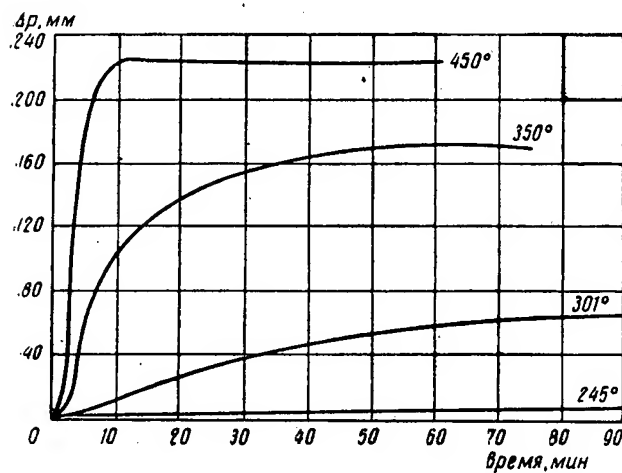
В случае термической деструкции эпоксидной смолы ЭД-6 при температуре 345° молекулярный вес жидких продуктов оказался равным 270, а при температуре деструкции 500° — 200.



a



b



c

Рис. 1. Кинетические кривые повышения давления газов при различных температурах а: для смолы ЭД-6; б: для смолы ЭД-6, отвержденной 7% полиэтиленполиамином; в: для смолы ЭД-6, отвержденной 30% малеинового ангидрида.

Состав газообразных продуктов деструкции (%)

Смола	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
ЭД-6	1,2	52,5	—	18,8	1,2	2,6	0,7	18,8
ЭД-15	2,7	46,5	—	17,3	1,8	2,7	1,2	2,7
ЭД-6, отвержденная 7% полиэтиленполиамином . .	2,8	24	—	24	6,5	6,6	4,4	28
ЭД-6, отвержденная 30% малеинового ангидрида . .	0,5	21	50	4,5	0,6	1,0	0,4	3,6

Под действием агентов отверждения, применяемых для эпоксидных смол, эта жидкость, так же как и смола, переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Таким образом, можно предположить, что образующаяся в процессе деструкции жидкость представляет собой смесь низкомолекулярных фракций смолы и продуктов ее деструкции.

Инфракрасные спектры поглощения, снятые в области от 4 до 13 μ и приведенные на рис. 2 для исходной смолы и жидкости, полученной при 345°, совпадают. Аналогичные результаты были получены для жидких продуктов, образующихся при более высоких температурах.

Спектры поглощения в ближней инфракрасной области для исходной смолы и продуктов деструкции идентичны.

Наличие эпоксидных групп в этой жидкости объясняет ее способность отверждаться, т. е. образовывать трехмерные структуры.

В инфракрасных спектрах поглощения твердого нерастворимого остатка, полученного после деструкции смолы и отбранного через 5 мин. после начала опыта, полоса поглощения эпоксидной группы отсутствует.

Полученные данные позволяют предположить, что процесс деструкции эпоксидных смол происходит следующим образом. Низкомолекулярная часть смолы и низкомолекулярные продукты ее деструкции улетучиваются. Этот физический процесс конкурирует с химическим процессом термического разложения, который начинает играть заметную роль лишь при высоких температурах.

Более высокомолекулярная часть смолы претерпевает глубокие химические изменения, связанные с образованием окиси углерода, углекислого газа, метана, пропилена, альдегидов и воды.

Как известно, окись углерода и метан образуются в больших количествах при распаде окиси этилена в газовой фазе [3—5].

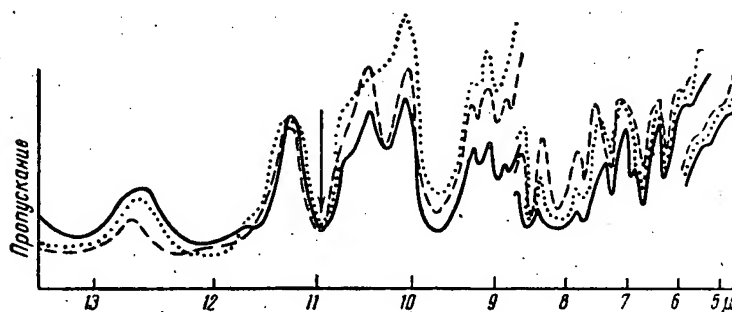
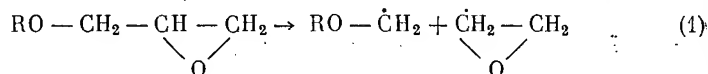


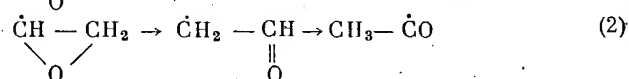
Рис. 2. Инфракрасные спектры исходной смолы ЭД-6 (—) и жидких продуктов деструкции, полученных при температуре 345 (---) и 500° (....).

Значительные количества окиси углерода были обнаружены также при термическом разложении окиси пропилена [6]. Поэтому можно предположить, что и в случае термического распада эпоксидных смол окись углерода и метан образуются из эпоксидных групп.

Мы предполагаем, что в молекуле эпоксидной смолы при высоких температурах происходит отрыв эпоксидной группы по схеме:



Далее радикал $\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2}}$ изомеризуется следующим образом

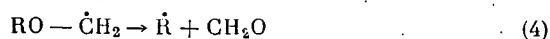


Получающийся ацетильный радикал распадается по реакции,

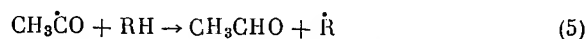


Метильный радикал отрывает атом водорода у молекулы смолы с образованием метана.

Радикал $\text{RO}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, получающийся по реакции (1), должен распадаться с образованием формальдегида по реакции:



Ацетальдегид получается в результате реакции:



Лежащее в основе нашей схемы предположение об отрыве эпоксидной группы весьма близко к гипотезе Лоссинга и Ингольда [7] о механизме пиролиза окиси пропилена.

Небольшие количества воды могут выделяться вследствие образования эфирных мостиков в процессе отверждения.

Изучена также термическая деструкция полистирола и других полимеров. Определена энергия активации, произведен хроматографический анализ газообразных продуктов.

Был изучен термоокислительный распад эпоксидных смол полистирола и других полимеров.

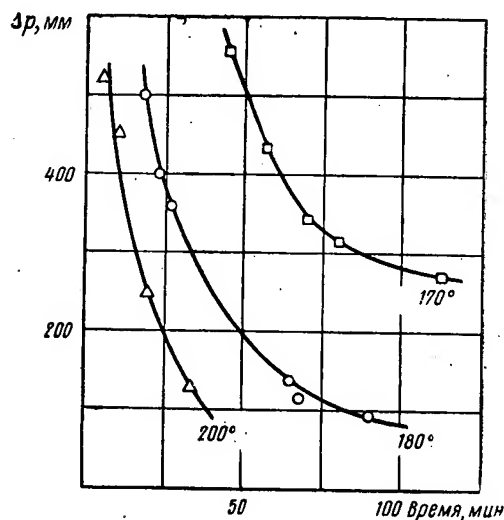


Рис. 3. Зависимость периодов индукции при различных температурах от давления кислорода для смолы ЭД-6, отвержденной 7% полиэтиленполиамином.

Процесс поглощения кислорода эпоксидной смолой, отвержденной 7% полиэтиленполиамином, характеризуется наличием периодов индукции, резко сокращающихся при повышении температуры и давления кислорода в системе (рис. 3).

Наличие периодов индукции свидетельствует о том, что окислительная деструкция эпоксидных смол является автокаталитическим процессом и, по-видимому, связана с образованием и дальнейшим распадом перекисных соединений по радикальноцепному механизму.

Литература

1. N. Grassie, Chemistry of High Polymer Degradation Processes, London, 1956.
2. H. H. G. Jellinek, Degradation of vinyl Polymers, N. Y. 1955.
3. W. W. Heckert, E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2706, 1929.
4. P. O. Rice, W. R. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 56, 214, 1934.
5. K. H. Mueller, W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1458, 1951.
6. H. W. Thompson, M. Meissner, Trans. Faraday Soc., 34, 1222, 1938.
7. F. P. Lossing, K. U. Ingold, A. W. Tickner, Disc. Faraday Soc., 14, 34, 1953.

Summary

The thermal degradation of epoxide resins has been studied on a static arrangement over the temperature range 300—450° C. The reaction proceeds without an induction period, the maximum rate being at the beginning. The rate increases with temperature according to the law $W-A. e^{-E/RT}$. The effective activation energy was found to be 35 Kcal/mole.

The reaction products consist of gases, a resinous liquid and a solid residue. The liquid has practically the same spectral characteristics in the infra red as the initial epoxide compound. In the infra red spectrum of the residue the bands characteristic of the epoxide group are absent. Water and formaldehyde have been found among the liquid products. Methane and carbon monoxide have been found in large amounts with the aid of the chromatographic method.

In the thermal degradation of the unhardened epoxide resin the low molecular fraction volatilizes and the high molecular degrades, liberating the radical CH_2-CH , which isomerizes and decomposes to CO and CH_3 . The methyl radical removing a hydrogen atom from the polymer is converted to me-

thane. The POCH_2 radical formed on liberation of the epoxide group yields formaldehyde.

Among the gaseous products in the thermal degradation of the epoxide resin hardened by polyethylenepolyamine (PEPA) there were found H_2 , CO , CH_4 and in addition C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 .

Ethane, ethylene, propane and propylene are possibly produced by decomposition of the PEPA radical. The thermal degradation of polyamides, styrene and a number of other resins has also been investigated. The activation energies were determined and a chromatographic analysis made of the gaseous products.

The thermo-oxidative degradation of epoxide resins and polyformaldehyde was investigated on a static arrangement. The reaction has been shown to be of the degenerate branching chain type. The dependence of the induction period on the oxygen pressure and on the temperature was determined.

It has been shown that as antioxidants compounds may be used, reducing peroxides or peroxide radicals with the formation of active radicals. Such for example are benzidine, diphenylamine and N-phenyl- β -naphthylamine.

Résumé

On étudiait la destruction des résines époxydes à l'installation statique dans la région des température 300—450°C.

Le clivage thermique s'effectue sans période inductive, la vitesse maximum du clivage est observée au début de réaction. La vitesse du clivage s'accroît avec la température selon la loi $A \cdot e^{-E/RT}$.

L'énergie effective d'activation a été trouvée égale à 35 ccal/mol.

Les produits de réaction: un résidu solide, une résine liquide et des gazes.

La résine liquide est pratiquement caractérisée par le même spectre d'absorption en région infra-rouge que la résine époxyde initiale.

Dans le spectre I. R. d'absorption de résidu solide manque la bande qui est caractéristique pour le groupe époxyde. Parmi des produits de réaction liquides sont trouvés l'eau et le formaldéhyde. Par l'analyse chromatographique dans les produits de réaction ont été trouvés en quantité grande le méthane et l'oxyde de carbone.

Au cours de la destruction thermique de résine époxyde une résine époxyde à bas poids moléculaire se volatilise. La résine époxyde à haut poids moléculaire se détériore en scissionnant le radical $\text{CH}_2 - \text{CH}$ qui s'isomérise et se décompose à CO et CH_3 .

Le radical méthylique, en détachant du polymère un atome d'hydrogène, se transforme en méthane. La radical ROCH_2 formé à la rupture de groupe époxyde détache le formaldéhyde.

Par suite du clivage thermique de la résine époxyde, solidifiée par le polyéthylènepolyamine (PEPA) on a trouvé dans les produits gazeux H_2 , CO, CH_4 et outre cela C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 . Il est possible que l'éthane, éthylène, propane et propylène soient obtenus à la suite de décomposition des radicaux PEPA.

La destruction thermique des polyamides, du styrolène et de certaines autres résines a été également trouvée.

On a déterminé une énergie d'activation et on a exécuté l'analyse chromatographique des produits gazeux.

Le clivage thermooxydant des résines époxydes et du polyformaldéhyde était étudié aux installations statiques.

On montre que le clivage thermooxydant est une réaction en chaîne avec des ramifications dégénérées. Une dépendance de la valeur de période d'induction par rapport à la pression d'oxygène et température est déterminée.

On montre qu'à titre des antioxydants peuvent être utilisés des composés, qui réduisent les peroxydes et les radicaux peroxydes et tout en formant les radicaux actifs.

De telles substances sont par exemple la benzidine, la diphenylamine et N-phényl-β-naphtylamine.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ КАУЧУКОВ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский

(СССР)

Известно, что с повышением температуры скорость окисления каучука в присутствии ингибиторов значительно возрастает, а период индукции уменьшается. При 150° скорость поглощения кислорода бутадиен-стирольным каучуком в присутствии 1% фенил- β -нафтиламина примерно в 1000 раз больше, а продолжительность периода индукции в 500 раз меньше, чем при 70° (рис. 1).

Такое увеличение скорости процесса с температурой, характеризующееся $E_{\text{акт}} 24,7$ ккал/моль (а в случае бутадиенового каучука — $20,8$ ккал/моль), связано с возрастанием скорости инициирования цепей и, частично, с уменьшением эффективности ингибитора. Последнее следует, в первую очередь, из того, что ингибирующий эффект определяется отношением $k_{\text{инг}}/k_{\text{разв}}$. Так как $E_{\text{акт}}$ реакции ингибирования всегда меньше, чем реакции развития цепи, то отношение констант с ростом температуры падает и замедляющее действие ингибитора уменьшается. Наряду с этим при повышении температуры может также увеличиваться скорость непроизводительного расхода ингибитора, связанного с его окислением молекулярным кислородом.

Эффективность действия ингибитора зависит в значительной степени от его концентрации. Было обнаружено, что эта зависимость в ряде случаев описывается кривой с минимумом [1,2]. Представлялось целесообразным изучить характер этой зависимости в широком интервале температур.

Результаты определения скорости ингибированного окисления бутадиен-стирольного каучука ($v_{\text{ок}}$) как функции концентрации фенил- β -нафтиламина (II) при разных температу-

рах представлены на рис. 2. При 70° эта зависимость описывается кривой «насыщения», характерной для ингибированных цепных процессов [3]. При более высоких температурах на кривых обнаруживается точка минимума, абсцисса которой зависит от температуры.

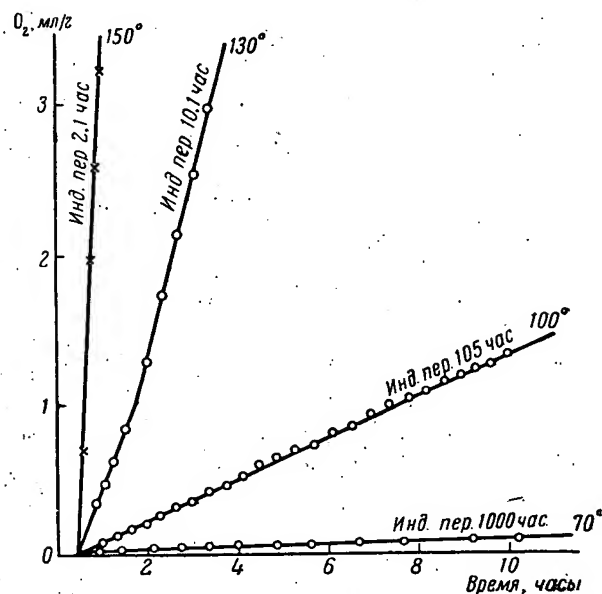


Рис. 1. Кинетика окисления бутадиен-стирольного каучука.

Одновременно были изучены структурные изменения, претерпеваемые каучуком в процессе его окисления¹. Из полученных данных (рис. 3) видно, что с ростом концентрации ингибитора соотношение между скоростями деструкции и структурирования молекулярных цепей изменяется в сторону повышения доли актов деструкции. Ввиду того, что деструкция цепей связана с распадом перекисных радикалов [4], наблюдаемое явление свидетельствует об увеличении их концентрации при повышении содержания ингибитора. Известно также, что увеличение концентрации ингибитора выше некоторого предела влечет за собой возрастание скорости его присоединения к молекулам полимера [1].

¹ Изменение структуры определяли по кинетике изменения равновесного модуля трехмерного полимера [5]. Последний был получен облучением сырого каучука γ -лучами.

Совокупность приведенных данных указывает, что повышение концентрации ингибитора сопровождается увеличением скорости инициирования окисления каучука. Дополнительное

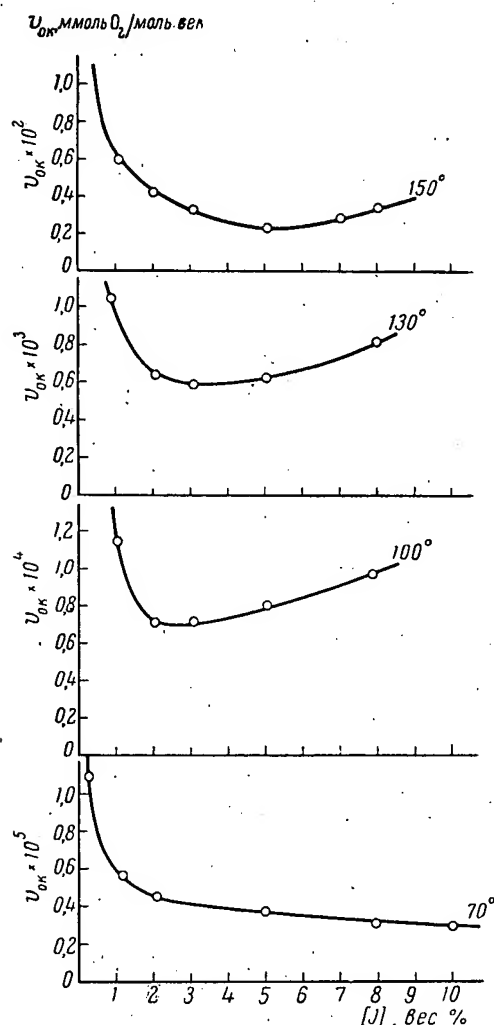


Рис. 2. Зависимость скорости окисления каучука от концентрации фенил- β -нафтиламина.

инициирование обуславливается, по-видимому, взаимодействием полимера с радикалом ингибитора, возникающим в результате непосредственного окисления амина молекулярным

кислородом. Как показал опыт, окисление амина в этих условиях действительно происходит (рис. 4). Количество кислорода, расходуемого на окисление амина при ингибированном окислении каучука, оказывается, однако, всегда меньше 3% от общего количества поглощенного кислорода.

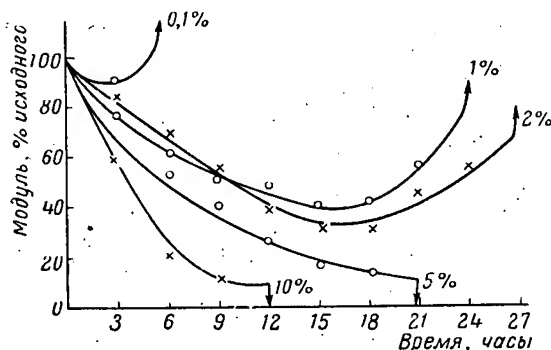


Рис. 3. Изменение равновесного модуля при окислении трехмерного каучука, содержащего разное количество фенил- β -нафтиламина при 100°.

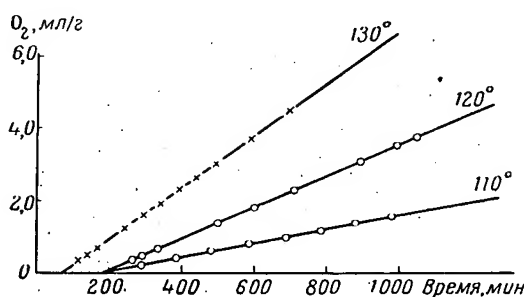


Рис. 4. Кинетика окисления фенил- β -нафтиламина молекулярным кислородом.

Ранее было показано [4,6], что при окислении амина происходит образование радикалов типа $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{N}^\bullet \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$. Для выяснения способности взаимодействия таких радикалов с полимерной молекулой, было проведено окисление каучука с тетрафенилгидразином. Обладая способностью легко распадаться на дифенилазотные радикалы, гидразин является ингибитором про-

цесса (рис. 5). В экстракте каучука, окисленного в присутствии гидразина, было обнаружено значительное количество дифениламина, что является результатом отрыва дифенилазотным радикалом атома водорода от углеводородной молекулы. Аналогичное явление было обнаружено для других азотных радикалов [7].

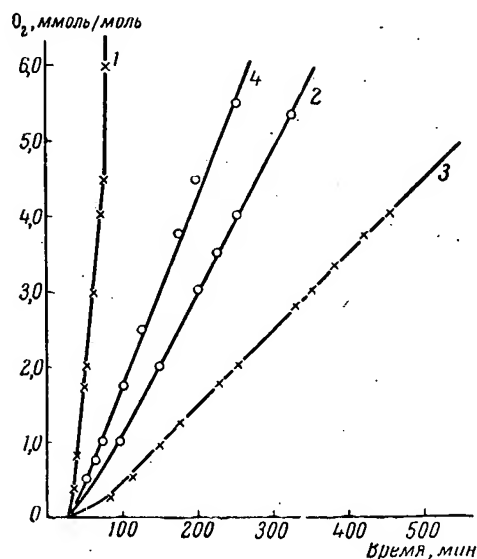


Рис. 5. Кинетика окисления бутадиен-стирольного каучука в присутствии различных аминов и гидразина при 130° (3,2 ммоль на моль каучука).

1—с дифениламином, 2—с фенил-β-нафтиламином, 3—с ди-β, β'-нафтиламином, 4—с тетрафенилгидразином.

Все вышеизложенное служит доказательством способности вторичного ароматического амина инициировать окисление каучука, что и отражается на характере зависимости $v_{ок}$ от $[I]$.

Для проверки правильности высказанных представлений был проведен кинетический расчет скорости процесса, в основу которого была положена схема ингибированного окисления каучука, включающая реакцию зарождения цепей под влиянием ингибитора [4]. Для случая коротких цепей в условиях стационарности было получено следующее уравнение:

$$v_{ок} = (v_0 + \varepsilon [I]) \left(1 + \frac{k_{разв}}{k_{инг} [I]} \right), \quad (1)$$

где: ε — константа, характеризующая иницирующую способность амина; v_0 — скорость иницирования, обусловленного взаимодействием полимера с кислородом.

Первая производная этой функции равна:

$$\frac{dv_{ок}}{d[I]} = \varepsilon - \frac{v_0 \cdot k'_{разв}}{K_{инг} \cdot [I]^2} \quad (2)$$

При переходе от малых значений $[I]$ к большим — знак производной меняется от отрицательного к положительному и,

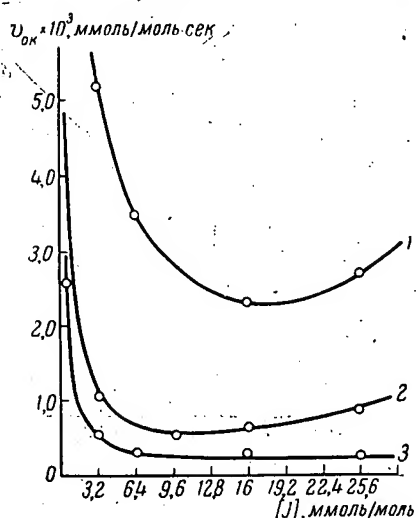


Рис. 6. Зависимость скорости окисления каучука от концентрации аминов

1 — с дифениламином, 2 — с N-фенил-β-нафтиламином, 3 — с ди-β,β'-нафтиламином,

следовательно, функция проходит через минимум. Соответствие между полученной теоретической зависимостью и характером экспериментальной кривой свидетельствует о правильности высказанных представлений об иницирующем действии исследованного ингибитора.

Анализ уравнения позволяет установить причину, обуславливающую при повышении температуры смещение $v_{мин}$ в сторону большей $[I]$ (рис. 2). В точке минимума $dv_{ок}/d[I] = 0$ откуда

$$[I]^2 v_{мин} = \frac{v_0 \cdot k'_{разв}}{K_{инг} \cdot \varepsilon} \quad (3)$$

Возрастание $[I]v_{\text{мин}}$ с температурой будет происходить, если $(E_0 + E_{\text{разв}}) < (E_{\text{инг}} + E_e)$. Если учесть, что $E_{\text{разв}} > E_{\text{инг}}$, то это неравенство будет соблюдено при условии: $E_0 \geq E_e$.

Таким образом, увеличение $[I]v_{\text{мин}}$ с температурой происходит в результате того, что скорость инициирования (v_0) растет с температурой больше, чем скорость инициирования, протекающего под воздействием ингибитора. Отсутствие минимума на кривой, относящейся к 70° , объясняется, по-видимому, слишком малой скоростью окисления амина в данных условиях.

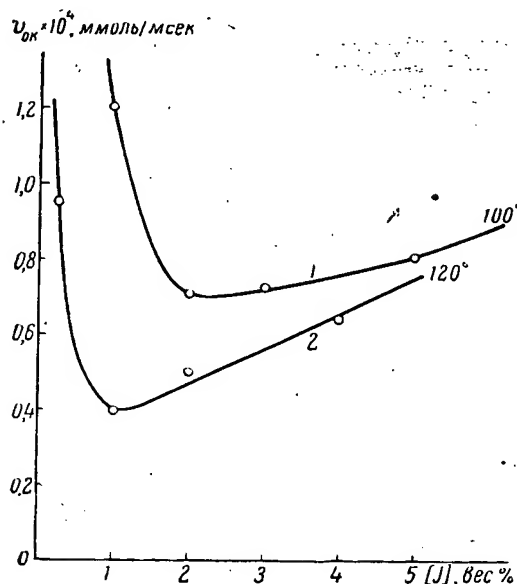
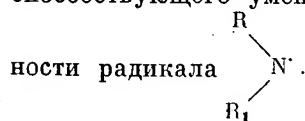


Рис. 7. Зависимость скорости окисления каучуков от концентрации фенил- β -нафтиламина

1 — бутадиен-стирольный каучук, 2 — бутадиеновый каучук

Была исследована закономерность смещения минимальной скорости при переходе к другим ингибиторам класса аминов, отличающихся энергией связи N—H в молекуле. Из результатов, приведенных на рис. 6, а также из данных об окислении бутадиенового каучука [4] следует, что эффективность ингибиторов растет с увеличением эффекта сопряжения в молекуле, способствующего уменьшению энергии связи N—H и актив-



В случае дифениламина точка минимума смещается по сравнению со случаем фенил- β -нафтиламина в сторону больших концентраций ингибитора.

Среди констант, определяющих величину $[I]v_{\min}$ (уравнение (3)), при переходе от одного ингибитора к другому изменяются значения $k_{\text{инг}}$ и ϵ . Очевидно, что в данном случае наблюдаемое смещение обусловлено меньшей величиной $k_{\text{инг}}$ для дифениламина.

В случае ди- β, β' -нафтиламина функция не проходит через минимум, а стремится к постоянной величине. Причиной этого может быть малая активность ди- β, β' -нафтиламин-радикала, не способного, по-видимому, инициировать окисление каучука.

В заключение следует рассмотреть положение абсциссы точки минимальной скорости в зависимости от типа окисляемого полимера.

Из данных рис. 7 следует, что $[I]v_{\min}$ оказывается для бутадиен-стирольного каучука даже при 100° значительно большей, чем для бутадиенового. При 120° бутадиен-стирольный каучук обладает, по сравнению с бутадиеновым каучуком, повышенной реакционной способностью по отношению к кислороду [8]. Отсюда следует, что значения v_0 и $k_{\text{разв}}$ для него выше и, в соответствии с уравнением (3), величина $[I]v_{\min}$ должна быть больше.

Л и т е р а т у р а

1. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, J. Polymer Sci., 32, 1, 1958.
2. H. Winn, J. Shelton, Industr. Engng. Chem., 80, 2081, 1948.
3. А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, 24, 513, 1950.
4. Л. Г. Ангерт, Диссертация, МИТХТ, 1959.
5. Г. М. Бартнев, Сб. Вулканизация резин, ВНИТО, 1954, 196, Москва, Госхимиздат, 67, 605, 1945.
6. Rehner, Vanes, Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 67, 605, 1945.
7. Б. Л. Ерусалимский, Б. А. Долгопосок, А. П. Кавунович, Ж. общ. химии, 27, 267, 1957.
8. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зувев, Окисление каучуков и резин, Москва, Госхимиздат, 1957.

Summary

A kinetic study of the oxidation of butadiene-styrene and butadiene polymers in the presence of secondary aromatic amine inhibitors has been made over the temperature range $70-150^\circ$.

The rate of the inhibited oxidation has been found to depend upon the inhibitor concentration. In contrast with other inhibited processes this relation is described by a curve with a mini-

mum. The concentration corresponding to the latter depends upon the oxidation temperature, polymer reactivity and lability of the imino hydrogen of the inhibitor molecule.

Experimental data and the kinetic computation have shown that the extremum on the efficiency-concentration curve is due to the fact that the amine not only exerts a retarding but also an initiating effect on the polymer oxidation process. The latter is due to direct interaction of the amine and molecular oxygen taking place during the inhibited oxidation of the polymer. The kinetics of oxidation of the amine have been investigated.

The duration of the induction period of the polymer oxidation process grows not in proportion with the inhibitor concentration. The relation between the length of the induction period and rate of oxidation of the polymer for various inhibitor contents has been investigated and discussed.

The inhibitor concentration exerts a marked influence on the over-all rate of structural changes undergone by the polymer in the oxidation process and also on the ratio of the degradation and structuration velocities of the molecular chains.

The change in efficiency of the inhibitor with respect to the oxidation temperature has been examined.

Résumé

Une cinétique de l'oxydation des polymères de butadiène avec styrolène et de butadiène en présence des inhibiteurs du type des amines aromatiques secondaires de 70 à 150°C est étudiée.

On a révélé, que la vitesse de l'oxydation inhibée dépend de la concentration de l'inhibiteur. Cette dépendance, contrairement aux autres processus inhibés, est décrite à l'aide d'une courbe avec un minimum. On a établi, que la concentration qui correspond au minimum sur la courbe est due à la température de l'oxydation, à la réactivité du polymère et à la mobilité de l'hydrogène d'imino-groupe dans la molécule de l'inhibiteur.

Une série de données expérimentales et le calcul cinétique ont montré que la cause de l'existence de l'extrémum sur la courbe qui décrit la dépendance de la concentration de l'efficacité de l'amine, en qualité d'inhibiteur, consiste à son aptitude à agir dans le processus de l'oxydation du polymère comme l'inhibiteur et l'initiateur simultanément.

Le dernier fait résulte de l'action réciproque entre l'amine et l'hydrogène moléculaire, qui a lieu durant l'oxydation inhibée du polymère. Une cinétique de l'oxydation de l'amine a été étudiée.

La durée d'une période inductrice de l'oxydation du polymère s'accroît d'une façon disproportionnée à la concentration de l'inhibiteur. Une liaison entre la durée de la période d'induction d'une part et la vitesse de l'oxydation du polymère d'autre part à une concentration variée de l'inhibiteur a été étudiée.

La concentration de l'inhibiteur exerce une influence sensible sur la vitesse générale des changements de structure, que le polymère subit pendant le processus d'oxydation, de même que sur le rapport de destruction et de construction des chaînes moléculaires.

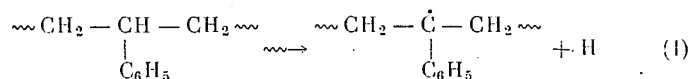
Enfin un changement de l'efficacité de l'inhibiteur suivant la température de l'oxydation du polymère a été examiné.

МЕХАНИЗМ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЕЦ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ПОЛИСТИРОЛА

А. Н. П р а в е д н и к о в, И. Ш е н - к а н
(СССР)

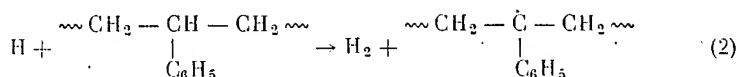
Образование поперечных связей при радиолизе полистирола сопряжено с затратой значительно большей энергии, чем это наблюдается при образовании поперечных связей под действием излучения в полимерах, не содержащих фенильных группировок, таких как, например, полиэтилен. Если при радиолизе полиэтилена на образование одной поперечной связи затрачивается 25—35 эв, то при радиолизе полистирола эта величина возрастает до 3000—5000 эв [1—3]. В то же время выход свободных радикалов при облучении линейных парафинов только в 5—7 раз превышает выход радикалов из алкилароматических соединений (таких как толуол, этилбензол) [4]. Таким образом, высокая радиационная стойкость полистирола не может быть объяснена защитным действием бензольных колец.

Для объяснения высокой радиационной стойкости полистирола необходимо рассмотреть механизм реакций, протекающих при радиолизе этого полимера. Атом водорода, образовавшийся в результате разрыва связи С—Н полимерной молекулы под действием излучения

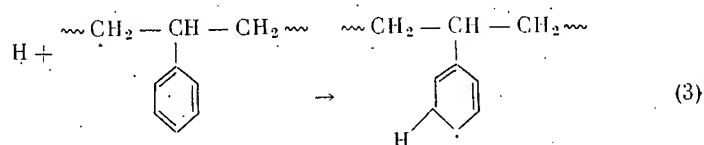


может участвовать в двух реакциях:

1. Отрыв атома водорода от алифатической цепи

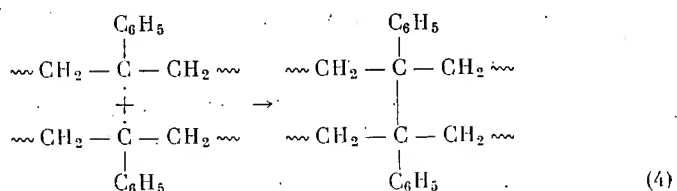


2. Присоединение к двойной связи бензольного кольца с образованием свободного радикала типа циклогексадиенильного



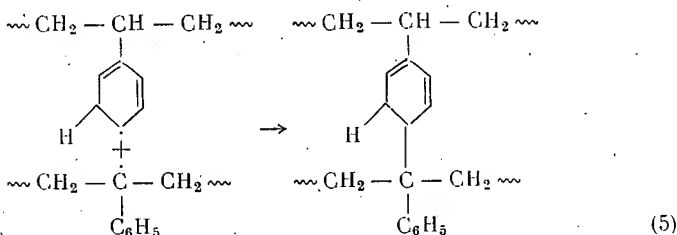
Эта реакция, согласно данным Мелвилла и Роба [5], протекает с очень большой скоростью.

Вследствие низких скоростей диффузии в застеклованных полимерах и высоких скоростей реакций с участием атомарного водорода, образовавшиеся таким путем радикалы должны находиться в непосредственной близости от первичного радикала, образовавшегося по реакции (1). Взаимодействие первичного радикала с радикалом, образовавшимся по реакции (2), очевидно приведет к образованию поперечной связи:



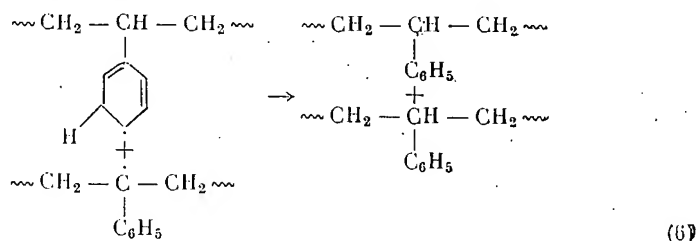
Взаимодействие же первичного радикала с циклогексадиенильным радикалом может происходить двумя путями:

1. Эти радикалы могут рекомбинировать друг с другом с образованием поперечной связи:



В пользу предположения о протекании этой реакции говорит тот факт, что при радиолитическом разложении полистирола выход поперечных связей всегда выше, чем выход водорода (образование поперечной связи по реакции (5), как видно из приведенного выше уравнения, не сопровождается выделением водорода).

2. Кроме того, эти радикалы могут вступать в реакцию диспропорционирования:

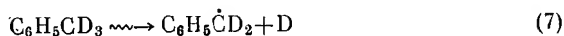


Реакция диспропорционирования приведет к восстановлению исходного состояния и, следовательно, к рассеянию энергии без образования поперечных связей. В результате этого эффективность процессов образования поперечных связей будет падать, а энергия, затрачиваемая на образование одной поперечной связи, — возрастать.

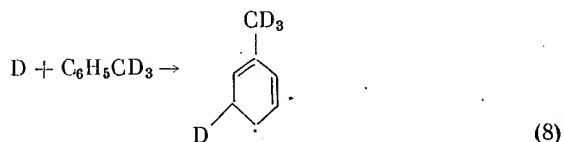
Необходимым условием протекания реакции (6) с высокой скоростью является низкая подвижность полимерных цепей. Увеличение подвижности цепей, например, при введении в полимер растворителя, увеличит вероятность рекомбинации первичных радикалов (в твердом полимере эта вероятность практически равна нулю) и, следовательно, снизит скорость реакции [6]. Скорость образования поперечных связей из расчета на энергию, поглощенную полимером, должна возрасти. Имеющиеся в литературе данные [6] о концентрационной зависимости скорости образования поперечных связей показывают, что при набухании или растворении полистирола в этилацетате энергия, затрачиваемая на образование поперечной связи, уменьшается и при концентрации полимера 20% достигает минимальной величины 333 эв, лишь на один порядок превышающий величину энергии, необходимой для образования поперечных связей в полиэтилене. При дальнейшем разбавлении раствора величина энергии, необходимой для образования поперечных связей, снова возрастает, что, очевидно, связано с уменьшением вероятности встречи полимерных радикалов друг с другом; вследствие этого все большую и большую роль начинает играть взаимодействие полимерных радикалов с радикалами, образовавшимися из растворителя.

С целью экспериментальной проверки изложенных выше представлений о механизме взаимодействия первичного и циклогексанильного радикалов нами был синтезирован по методу Ренанда [7] из $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ и CH_3COOD дейтерированный толуол $\text{CD}_3\text{C}_6\text{H}_5$, у которого все атомы в метильной группе были замещены на дейтерий. При взаимодействии с бензольным

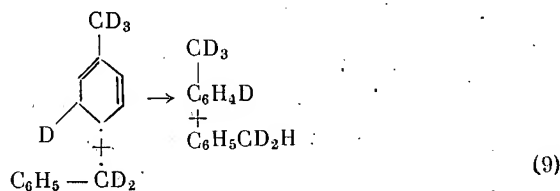
кольцом атома дейтерия, образовавшегося при разрыве связи C—D под действием облучения



образуется метилциклогексанильный радикал, содержащий в кольце атом дейтерия



При взаимодействии такого радикала с первичным радикалом вследствие изотопного эффекта происходит, в основном, отрыв атома водорода, а не атома дейтерия



и, следовательно, переход дейтерия из алифатической цепи в кольцо.

Дейтерированный толуол облучали на ускорителе в замороженном состоянии (при температуре жидкого азота). После облучения толуол окисляли до бензойной кислоты водным раствором KMnO_4 при 95° . Бензойную кислоту очищали многократной возгонкой в вакууме и сжигали в токе кислорода. В образовавшейся после сжигания воде по плотности определяли содержание дейтерия. Полученные результаты приведены в таблице. При контрольных опытах (без облучения) присутствия дейтерия в воде, а следовательно и в бензольных кольцах, обнаружено не было.

Облучение дейтерированного толуола

Доза 10^{20} эв/г	Содержание дейтерия в воде, мол. %	Энергия, затрачен- ная на переход 1 атома дейтерия в кольцо, эв
3,80	1,25	960
4,75	2,18	750

Полученные результаты показывают, что скорость реакций (8—9), по крайней мере, в 5—6 раз превышает скорости процессов, приводящих к образованию поперечных связей.

Таким образом, высокая стабильность полистирола в значительной степени связана с протеканием реакции диспропорционирования первичных радикалов с радикалами циклогексадиенильного типа.

Литература

1. A. Charlesby, J. Polymer Sci, 11, 513, 1953.
2. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A215, 187, 1952.
3. A. Prevot-Bernas, A. Chapiro и др. Disc. Faraday Soc., № 12, 98, 1952.
4. L. A. Wall, D. W. Brown, J. Phys. Chem., 61, 129, 1957.
5. H. W. Melvill, T. C. Roll, Proc. Roy. Soc., A 196, 494, 1949.
6. A. Henglein, Z. Phys. Chem., 18, 56, 1958.
7. R. Renand, Canad. J. Chem., 34, 98, 1956.

Summary

The cross-linking energy in the radiolysis of polystyrene is 100 fold that of polyethylene, whereas the free radical yield in the radiation of linear paraffins is only 5—6 times as much as that from alkylaromatic compounds. Therefore, the high radiation stability of polystyrene can not be explained by the conventional scheme for the action of the benzene rings.

In order to explain the high radiation stability of polystyrene the mechanism of the reactions taking place during radiolysis of the polymer must be examined. A hydrogen atom liberated as the result of rupture of a C—H bond under the action of radiation may react in two ways: 1) removal of a hydrogen atom from the aliphatic chain, and 2) addition to the double bond of the benzene ring with the formation of a free radical of the type of cyclohexadienyl. Owing to the low rate of diffusion in the vitrified polymers and the high rate of reaction with atomic hydrogen, the radicals formed in this way should be in the immediate vicinity of the primary radical. Interaction of the latter with the radical formed by removal of a hydrogen atom from the aliphatic chain will lead to the formation of cross-links.

As to the interaction between the primary radical and cyclohexadienyl this may take place in the following two ways. The radicals may recombine with each other to form cross-links

or they may engage in a disproportionation reaction. Disproportionation will lead to restoration of the initial state and hence to the dissipation of energy without cross-link formation. This will result in a drop in efficiency of the cross-linking process, the energy for the formation of one cross-link increasing.

In order to obtain experimental verification of the above conceptions as to the mechanism of interaction of the primary and cyclohexadienyl radicals, the radiolysis of deuterated toluene $C_6H_5CD_3$ was studied at the temperature of liquid nitrogen. In that case the addition to the benzene ring of a deuterium atom formed on rupture of a C — D bond under the action of radiation and the subsequent disproportionation of the cyclohexadienyl and primary radicals should, owing to the isotope effect, lead to transition of deuterium atoms from the aliphatic chain to the ring. The results obtained showed that the rate of these processes should exceed at least 5—6 fold the rate of the processes leading to cross-linkage.

It thus follows that the high radiation stability of polystyrene is to a considerable extent associated with disproportionation of the primary and cyclohexadienyl radicals.

Résumé

La dépense d'énergie pour la formation des liaisons transversales au cours de radiolyse de polystyrène surpasse de 100 fois celle pour la formation des liaisons transversales au cours de radiolyse de polythène tandis que le rendement des radicaux libres par suite d'irradiation des paraffines linéaires dépassent celui des radicaux sur les composés alcoylaromatiques. Ainsi une haute résistance à la radio-activité ne peut pas être expliquée par le schéma général de l'action des noyaux benzéniques.

Ayant pour but d'expliquer la haute résistance de polystyrène à la radio-activité il est nécessaire l'examiner le mécanisme des réactions qui ont lieu pendant la radiolyse de ce polymère. L'atome d'hydrogène qui s'est formé à la suite de rupture de C — H liaison d'une molécule polymérique sous l'action d'irradiation peut réagir selon deux réactions: 1) le détachement de l'atome d'hydrogène d'une chaîne aliphatique et 2) l'addition de noyau benzénique à une liaison double suivie par la formation d'un radical libre du type de cyclohexadiène. A cause de petites vitesses de diffusion dans les polymères vitreux et de grandes vitesses de réaction avec la participation d'atome d'hydrogène les radicaux ainsi formés doivent se

trouver à une proximité immédiate du radical primaire. L'interaction d'un radical primaire et d'un radical formé à la suite de détachement de l'atome d'hydrogène sur une chaîne aliphatique aboutira à la formation des liaisons transversales. Quant à l'interaction de radical primaire et de radical de cyclohexadiène, elle peut se réaliser suivant deux voies: ces radicaux peuvent soit donner une recombinaison de l'un à l'autre suivie par la formation de liaison transversale, soit s'engager en réaction de disproportion. La réaction de disproportion aboutira au rétablissement de l'état initial et, en conséquence, à la dispersion d'énergie sans former de liaisons transversales. En conséquence, l'efficacité des processus de réticulation diminuera tandis que la dépense d'énergie à la formation d'une seule liaison transversale augmentera.

Dans le but de contrôle expérimental des représentations, exposées ci-dessus, sur le mécanisme d'interaction des radicaux primaires et des radicaux de cyclohexadiène on a étudié la radiolyse du deutero-toluène $C_6H_5CD_3$ à la température égale à celle d'azote liquide. Dans ce cas l'addition de l'atome de deutérium, qui est formé par suite de rupture de la liaison C — D sous l'action d'irradiation, au noyau de benzène et la disproportion suivante des radicaux de cyclohexadiène et primaire doivent mener par suite d'effet isotope à la transition des atomes de deutérium de la chaîne aliphatique au noyau. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de ces procédés surpasse au moins de 5—6 fois celle des procédés aboutissant à la formation des liaisons transversales.

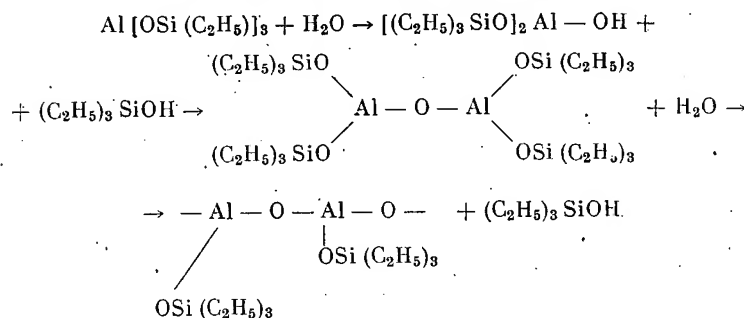
Ainsi la haute résistance de polystyrolène à la radioactivité est dans une large mesure liée à l'exécution de la réaction de disproportion entre les radicaux primaires et radicaux du type cyclohexadiénique.

О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ОБРАМЛЯЮЩИХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

А. А. Жданов, К. А. Андрианов
(СССР)

Соединения общей формулы $[R_3SiO]_nMe$, где символ Me обозначает атом алюминия, титана или олова, представляют потенциальный интерес для получения полимеров с неорганическими цепями молекул, обрамленными триалкилсилоксановыми группами. Такие полимеры образуются при осторожном гидролизе указанных соединений водой или влажным воздухом при повышенной температуре.

Способ получения таких полимеров состоит в том, что при действии воды на *трис*-(триэтилсилокси)алюминий происходит процесс ступенчатого гидролиза и поликонденсации, который может быть выражен следующей схемой:



Процесс образования полимеров по указанной схеме основан на гидролитическом отщеплении триэтилсилоксановой группы от атома алюминия. Точно так же последующая устойчивость образующихся полимеров к действию воды будет определяться гидролитической устойчивостью триэтилсилоксановой группы. Задачей настоящего исследования явилось

изучение гидролитической стабильности *трис*-(триэтилсилокси)-алюминия, *тетракис*-(триэтилсилокси) титана и *тетракис*-(триэтилсилокси) олова.

На рис. 1 представлено изменение вязкости 10%-ного раствора *трис*-(триэтилсилокси) алюминия при действии 2,33, 2,80, 3,27 и 3,74 моля воды на 1 моль гидролизующего вещества.

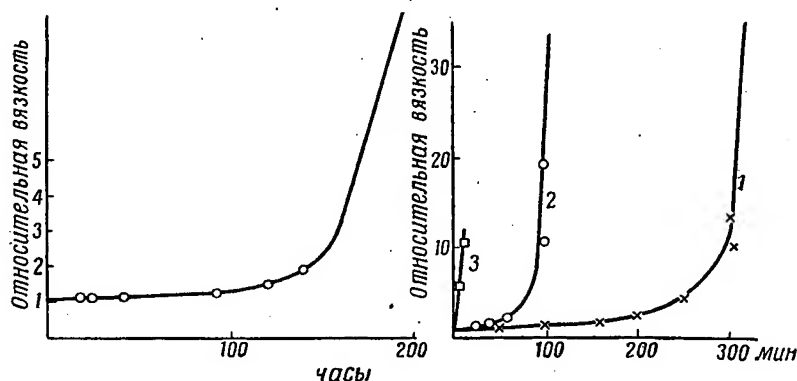


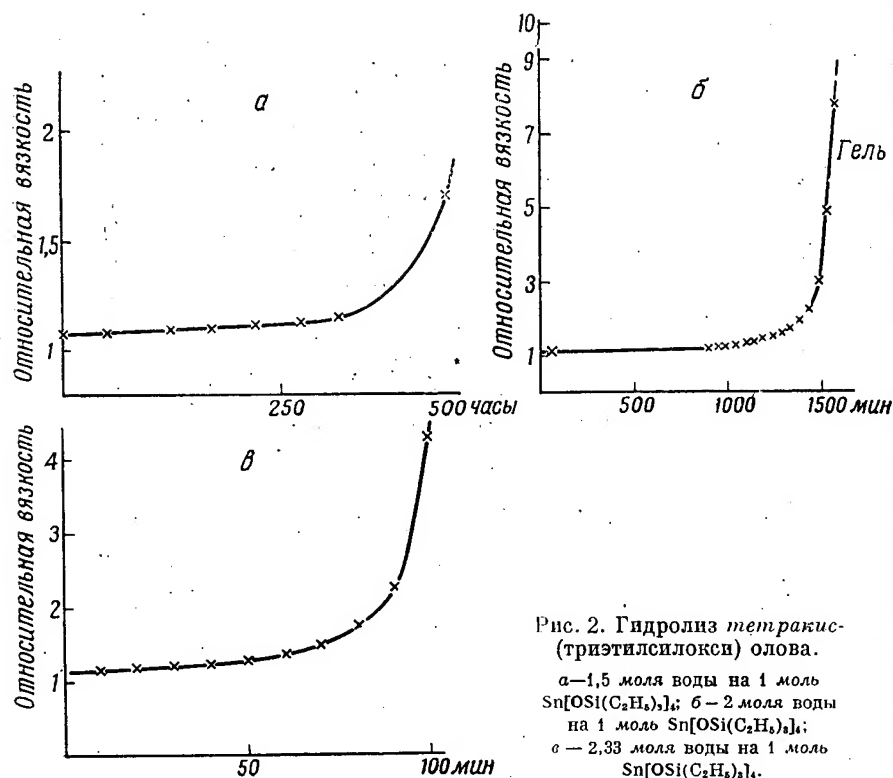
Рис. 1. Гидролиз *трис*-(триэтилсилокси) алюминия. а — 2,33 моля воды на 1 моль $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$. б — различные количества воды на 1 моль $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$
1 — 2,80 моля; 2 — 3,27 моля; 3 — 3,74 моля.

На рис. 2 приведены аналогичные данные о гидролизе *тетракис*-(триэтилсилокси) олова и на рис. 3 — о гидролизе *тетракис*-(триэтилсилокси) титана. Для количественной оценки скорости гидролиза исследованных соединений можно рассмотреть рис. 1, 2 и 3, на которых приведено изменение вязкости. *трис*-(триэтилсилокси) алюминия, *тетракис*-(триэтилсилокси) олова и *тетракис*-(триэтилсилокси) титана при действии 2,33 моля воды на 1 моль вещества.

В начальной стадии гидролиза процесс направлен главным образом в сторону образования линейных полимеров. Эта стадия процесса изображена на рис. 1, 2 и 3 прямолинейным участком кривой. Из двух одновременно протекающих в системе процессов реакция гидролиза будет идти медленнее, чем реакция поликонденсации. Поэтому скорость реакции гидролиза, в первом приближении, однозначно определяется вязкостью образующегося раствора полимера, пропорциональной количеству гидролизованых молекул.

Исходя из этих соображений и основываясь на данных, приведенных на рис. 1, 2 и 3, можно вычислить выражение $d\eta/dT$ для прямолинейного участка кривых.

Выражение $d\eta/dT\eta$ описывает скорость гидролиза исследованных соединений, которая может быть вычислена как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой к оси времени (T).



Значения η для исследованных соединений, вычисленные после приведения данных к одному масштабу, приведены в табл. 1.

Полученные данные дают возможность сравнивать скорости гидролиза исследованных веществ. Если принять скорость гидролиза тетракис-(триэтилсилокси) титана за 1, то скорости гидролиза остальных соединений будут иметь значения, приведенные в последней графе табл. 1. Из этих данных видно, что наибольшей скоростью гидролиза обладает тетракис-(триэтилсилокси) олово, затем трис-(триэтилсилокси)алюминий и наименее гидролизующимся соединением является тетракис-(триэтилсилокси)титан.

Рассмотрим теперь изменение скорости гидролиза с изменением концентрации воды в реакционной среде для всего времени реакции, вплоть до желатинизации раствора или до достижения определенной вязкости.

Таблица 1

Скорость гидролиза *тетраakis*-(триэтилсилокси)олова, *триc*-(триэтилсилокси)алюминия и *тетраakis*-(триэтилсилокси)титана

Соединение	Скорость гидролиза, час ⁻¹	Относительная скорость гидролиза
$\text{Sn} [\text{OSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	$200 \cdot 10^{-3}$	2220
$\text{Al} [\text{OSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	27,2
$\text{Ti} [\text{OSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	$0,09 \cdot 10^{-3}$	1

Если время желатинизации раствора (или время достижения определенной вязкости) при концентрации воды M равно T , то скорость изменения времени желатинизации с изменением

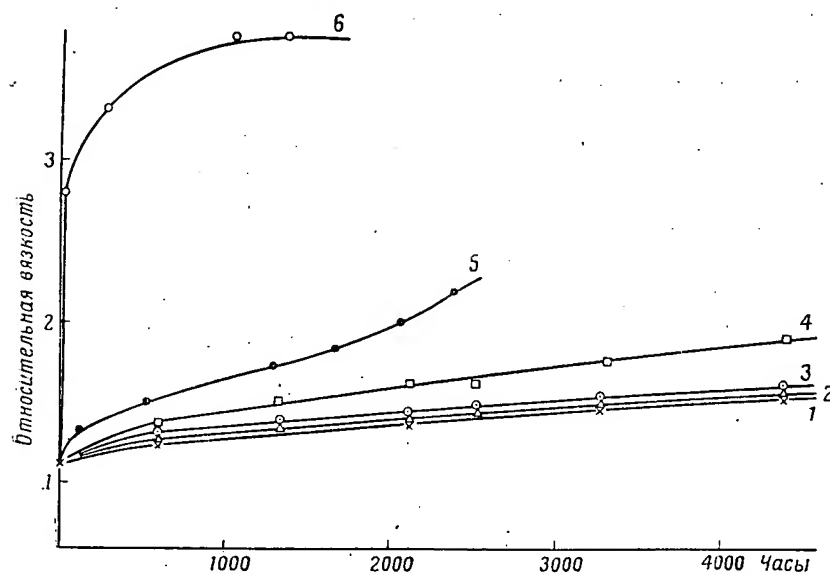


рис.3. Гидролиз *тетраakis*-(триэтилсилокси)титана различными количествами воды на 1 моль $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$.

1—2,33 моля; 2—2,80 моля; 3—3,27 моля; 4—3,74 моля; 5 — 7,50 моля;
6 — 15 молей.

количества взятой воды будет пропорциональна времени желатинизации T . Если обозначить скорость изменения времени желатинизации в зависимости от количества взятой воды через dT/dM , то (если учесть, что с увеличением концентрации

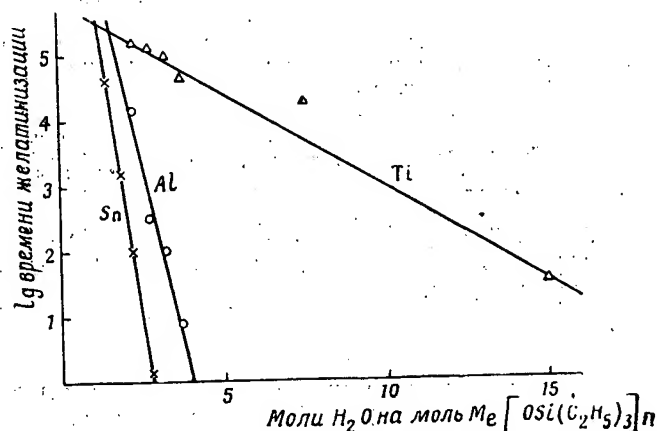


Рис. 4. Зависимость логарифма времени желатинизации от количества воды (в молях) при гидролизе.

воды время желатинизации уменьшается), можно составить следующее уравнение:

$$-\frac{dT}{dM} = kT \quad (1)$$

После необходимых преобразований получаем: $\frac{dT}{T} = -k dM$; интегрируя полученное уравнение, выводим окончательно:

$$\ln T = -kM + c \text{ или } D \lg T = A - BM.$$

На рис. 4 представлена зависимость логарифма времени желатинизации от количества взятой в реакцию воды. Как можно видеть из рис. 4, эта зависимость прямолинейна для всех исследованных соединений.

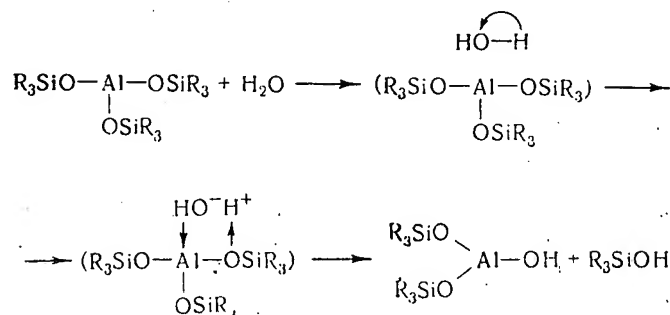
Значение $k = 2,3 B$, являющееся коэффициентом пропорциональности в уравнении (1), характеризует изменение времени желатинизации с изменением количества взятой воды, или, иначе говоря, является величиной, характеризующей изменение скорости гидролиза.

В табл. 2 приведены значения коэффициента k , вычисленные из данных, приведенных на рис. 4.

Значения k для *тетракис*-(триэтилсилокси)олова, *трис*-(триэтилсилокси)алюминия и *тетракис*-(триэтилсилокси)титана

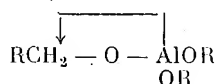
Соединение	k
$\text{Sn} [\text{OSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	8,51
$\text{Al} [\text{OSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$	5,52
$\text{Ti} [\text{OSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	1,33

По нашему мнению механизм гидролиза исследованных соединений заключается в образовании координационного соединения между молекулами воды и гидролизуемого вещества с последующим распадом образовавшегося комплекса по схеме:


$$\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OSiR}_3)_2$$

в связи с чем образование донорно-акцепторной связи с молекулой воды будет затруднено.

В алкоксильных производных, благодаря амфотерности углерода процесс имеет противоположный характер



в связи с чем координационное присоединение воды будет происходить значительно легче. Кроме того, способность к образованию промежуточного комплекса будет проявляться тем легче, чем больше радиус атома центрального элемента и чем резче выражен его электроположительный характер. Таким образом экспериментально наблюдаемую последовательность в скорости гидролиза, выражаемую убывающим рядом



можно объяснить указанными выше соображениями и наличием пространственных затруднений при малом радиусе центрального атома, возникающих из-за присутствия сильно разветвленных триэтилсилоксановых групп.

Summary

The hydrolytic condensation of trialkylsiloxane derivatives of the formula $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Me}$ leads to the formation of an oxano-metallic chain and trialkylsiloxane groups within the framework of the main chain. The formation of polymers by this mechanism is due to the hydrolytic cleavage of the metallic atom from the trialkylsiloxane group. The subsequent stability of the polymer formed to the action of water will depend also upon the hydrolytic stability of the trialkylsiloxane residues.

In order to quantitatively evaluate the rate of hydrolytic cleavage of the trialkylsiloxane group from the various trialkylsiloxane derivatives a viscometric method was employed in which changes in viscosity of solutions of the compounds were followed with respect to duration of the hydrolysis and concentration of the reactants.

From the changes in viscosity of the solutions the rate of hydrolysis of the compounds and the values of the hydrolytic stability constants could be calculated.

Résumé

La condensation hydrolytique des dérivés trialcoylsiloxaniques de la formule $(R_3SiO)_n Me$ aboutit à la formation des polymères contenant une chaîne métallooxanique et des groupes trialcoylsiloxaniques dans l'encadrement d'une chaîne polymérisée essentielle. Le processus de la formation des polymères selon le schéma indiqué est basé sur un détachement hydrolytique du groupe trialcoylsiloxanique sur un atome du métal. Une stabilité conséquente du polymère formé à l'action de l'eau dépendra de la stabilité hydrolytique des groupes trialcoylsiloxaniques continuant de rester en polymère.

Pour l'appréciation quantitative de la vitesse de l'hydrolyse du groupe trialcoylsiloxanique dans de différents dérivés trialcoylsiloxaniques on a appliqué une méthode viscosimétrique à l'aide de laquelle était étudié un changement de viscosité des solutions des composés suivant la durée de l'hydrolyse et la concentration des réagents.

L'appréciation de changement de la viscosité des solutions permet de calculer la vitesse de l'hydrolyse des composés étudiés et de déterminer la valeur d'une constante de stabilité hydrolytique des polymères formés.

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1

25X1

Page Denied

Next 24 Page(s) In Document Denied

Approved For Release 2009/08/28 : CIA-RDP80T00246A010900180001-1